MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. SCHNEIDER - New York
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - Chicago
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

BAND XL, ERSTES HEFT

MIT 16 TEXTABBILDUNGEN

ABGESCHLOSSEN AM 17. OKTOBER 1952

WIEN

SPRINGER-VERLAG

1952

Mikrochem.

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Diese Hefte werden zu Bänden von 400—500 Druckseiten vereinigt. Der Preis eines Heftes richtet sich nach seinem Umfang und den jeweiligen Herstellungskosten. Für Lieferungen in das Ausland gelten Auslandspreise.

Zur Veröffentlichung gelangen Originalarbeiten aus dem Gebiet der allgemeinen und angewandten Mikrochemie in deutscher, englischer und französischer Sprache, wenn sie nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen umfassen. Die Reihenfolge der Veröffentlichung richtet sich im allgemeinen nach dem Datum des Eingangs der Manuskripte bei der Redaktion.

Für die Zeitschrift bestimmte Manuskripte aus USA. und Canada sind zu senden an:

Editors of "Mikrochemie", Department of Chemistry, Queen's College, Flushing, N. Y., USA. (Dr. A. A. Benedetti-Pichler and Dr. F. Schneider)

Sonstige Manuskripte in englischer Sprache sind zu senden an:

Dr. C. L. Wilson, Department of Chemistry, The Queen's University, Belfast

Manuskripte in französischer Sprache sind zu senden an:

Prof. Clément Duval, Laboratoire de Recherches micro-analytiques de l'E. N. S. C. P., 11, rue Pierre Curie, Paris, 5

Manuskripte in deutscher Sprache sind zu senden an:

Prof. Dr. M. K. Zacherl, Wien, I., Mölkerbastei 5

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

XL. Band 1. Heft

Inhaltsverzeichnis

Seite

Cozzi, D. und **S. Vivarelli.** Die Oxydoreduktionsreaktionen des Germaniums an der Quecksilbertropfelektrode 1

Lucena-Conde, F. A New Test for the Mercurous Ion 8

Wirth, H. Qualitative und quantitative Mikrogasanalyse nach der Desorptions-Wärmeleitfähigkeitsmethode 15

Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. V. 21

Schöniger, W. Eine Auswaschpipette für Mikroliter-Mengen 27

Sirotenko, A. A. Microdetermination of Carbon in Compounds Containing Alkali Metals 30

Treiber, E., H. Koren und **W. Gierlinger.** Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung von Sulfidionen 32

Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. VI. .. 42

Feigl, F. und **D. Goldstein.** Nachweis von Kupfer in Lösungen von Alkalicyaniden 46

Feigl, F. und **W. A. Mannheimer.** Notiz zum Nachweis von Hydrazin in der Tüpfelanalyse 50

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

HERAUSGEGEBEN VON / EDITORIAL BOARD / PUBLIÉ PAR

A. A. BENEDETTI-PICHLER - New York · G. BLIX - Uppsala
C. DUVAL - Paris · F. FEIGL - Rio de Janeiro · J. HEYROVSKÝ - Praha
P. L. KIRK - Berkeley · H. LIEB - Graz · F. SCHNEIDER - New York
R. STREBINGER - Wien · C. L. WILSON - Belfast
M. K. ZACHERL - Wien

MITHERAUSGEBER / ASSISTANT EDITORS / RÉDACTEURS ADJOINTS

E. ABRAHAMCZIK - Ludwigshafen/Rhein · H. K. ALBER - Philadelphia
R. BELCHER - Birmingham · N. D. CHERONIS - New York
F. HECHT - Wien · W. KIRSTEN - Uppsala · A. LACOURT - Bruxelles
W. C. McCRONE - Chicago · A. L. THOMPSON - Montreal
PH. W. WEST - Baton Rouge · M. L. WILLARD - State College

SCHRIFTLEITUNG / EDITORIAL OFFICE / RÉDACTEUR EN CHEF

M. K. ZACHERL - Wien

XL. BAND

MIT 103 ABBILDUNGEN

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1953

Inhaltsverzeichnis.

Erstes Heft.

(Abgeschlossen am 17. Oktober 1952.)

Seite

Cozzi, D. und **S. Vivarelli.** Die Oxydoreduktionsreaktionen des Germaniums an der Quecksilbertropfelektrode 1

Lucena-Conde, F. A New Test for the Mercurous Ion 8

Wirth, H. Qualitative und quantitative Mikrogasanalyse nach der Desorptions-Wärmeleitfähigkeitsmethode 15

Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. V. 21

Schöniger, W. Eine Auswaschpipette für Mikroliter-Mengen 27

Sirotenko, A. A. Microdetermination of Carbon in Compounds Containing Alkali Metals 30

Treiber, E., H. Koren und **W. Gierlinger.** Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung von Sulfidionen 32

Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. VI. .. 42

Feigl, F. und **D. Goldstein.** Nachweis von Kupfer in Lösungen von Alkalicyaniden 46

Feigl, F. und **W. A. Mannheimer.** Notiz zum Nachweis von Hydrazin in der Tüpfelanalyse 50

Anastasi, A., E. Mecarelli und **L. Novacic.** Über die Anwendung elektrometrischer Methoden zur Bestimmung pharmazeutischer Produkte. VII. 53

Müller, A. und **W. Ruzha.** Eine Rührvorrichtung für die Mikro-Schmelzpunktbestimmung 60

Malissa, H. und **F. F. Miller.** Über die Verwendung von disubstituierten Dithiocarbamaten in der Mikroanalyse. I. 63

Belcher, R., D. Gibbons and **A. Sykes.** The Determination of Metals in Organic Compounds 76

de Sousa, A. Die Anwendung von 8-Oxychinolin zum qualitativen Mikronachweis von Wolfram in Erzen 104

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 106

Buchbesprechung 109

Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations 111

Zweites Heft.

(Abgeschlossen am 28. November 1952.)

Seite

Anastasi, A., E. Mecarelli und **L. Novacic.** Über das polarographische Verhalten des Iso-Nicotinsäurehydrazids 113

Kirsten, W. On the Dumas Determination of Nitrogen 121

Al-Mahdi, A. K. and **C. L. Wilson.** Chromatography of Organo-Metallic Complexes. II. 138

El-Badry, H. M. and **C. L. Wilson.** Chemical Analysis on the Microgram Scale. I. Apparatus and Techniques 141

Berkeš, I. Ein einfaches Mikrocoulometer 160

Zimmermann, W. Zur mikromaßanalytischen Schnellbestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen. 4. Mitt. ... 162

Kirsten, W. Determination of Halogens 170

Llacer, A. J. Kjeldahl Method for the Semimicro Determination of Nitrogen in Beer 173

Llacer, A. J. Semimicro Pycnometer 179

Gibor, A. and **P. L. Kirk.** Determination of Lipids. A Density Gradient Method 182

Jerie, H. Die mikroacidimetrische Titration schwacher Säuren mit Phenolphthalein 189

Drittes Heft.

(Abgeschlossen am 31. Januar 1953.)

Stumpff, Renate. Erfahrungen mit der Leipertschen Hypobromitmethode zur Reststickstoffbestimmung und ein Versuch ihrer kolorimetrischen Modifikation 193

Spitzy, H. und **H. Stormann.** Eine einfache photometrische Schnellbestimmung von Thyroxin 198

Schlögl, K. und **A. Siegel.** Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von einwertigen Phenolen als Aryloxyessigsäuren. I. Mitteilung über Papierchromatographie organischer Säuren 202

Goerdeler, J. und **H. Domgörgen.** Zum Nachweis von Sauerstoff in organischen Verbindungen 212

El-Badry, H. M. and **C. L. Wilson.** Chemical Analysis on the Microgram Scale. II. Separation and Identification of Lead, Mercurous Mercury, Silver, and Tungstate 218

El-Badry, H. M. and **C. L. Wilson.** Chemical Analysis on the Microgram Scale. III. Semi-Quantitative Estimation of Lead, Mercurous Mercury, Silver, and Tungsten 225

Seite

El-Badry, H. M. and **C. L. Wilson.** Chemical Analysis on the Microgram Scale. IV. Semi-Quantitative Estimation of Vanadium 230

Loscalzo, Anne G. and **A. A. Benedetti-Pichler.** Experimental Study of the Precision of Weighing 232

Schenck, R. T. E. and **T. S. Ma.** A Compact Temperature-Regulated Micro Drying Oven 236

Ma, T. S. and **R. T. E. Schenck.** A Universal Micro Heating Stage 245

Rao, D. S. and **G. D. Shah.** Microdetermination of Chlorine and Bromine in Organic Substances 254

Beck, G. Über die bei der percuprimetrischen Titration organischer Verbindungen entstehenden Abbauprodukte 258

de Sousa, A. Une stilliréaction pour le Fer à l'aide de l'Oxine 265

Lacourt, A., Gh. Sommereyns, A. Stadler-Denis et **G. Wantier.** Chromatographie sur papier des Molybdates. Titrage direct des taches de Molybdène chromatographié, séparé du Chrome et du Vanadium ... 268

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften 285

Buchbesprechungen 301

Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations 303

Viertes Heft.

(Abgeschlossen am 31. März 1953.)

Braddock, L. I. and **Mary L. Willard.** The 2,4-Dinitrophenylhydrazone of Methyl n-Hexyl Ketone 305

Kofler, A. Über die Kristallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten binären Gemischen 311

de Sousa, A. Ein Mikronachweis für Uran mittels Oxychinolin 319

Dirscherl, W. und **H. Breuer.** Eine einfache Mikromethode zur photometrischen Bestimmung von Magnesium mit Eriochromschwarz T ... 322

Kainz, G. und **A. Resch.** Volumetrische Mikrobestimmung von Selen in organischen Substanzen 332

Scheibl, F. Bestimmung des Molekulargewichtes aromatischer Kohlenwasserstoffe durch kolorimetrische Pikrinsäurebestimmung 343

Scharrer, K. Spurenelemente 347

de Sousa, A. Mikronachweis von Kobalt mittels Bildung eines Peroxykomplexes 352

Feigl, F. und **W. A. Mannheimer.** Notiz zum Nachweis von Hydrazin in der Tüpfelanalyse. II 355

Marzadro, Margherita. Selektive Bestimmung verschiedener Stickstoff-Formen mit der Mikro-Kjeldahl-Methode 359

Seite

Stahl, E. Eine neue Apparatur zur gravimetrischen Erfassung kleinster Mengen ätherischer Öle ... 367

Miller, F. F., K. Gedda und **H. Malissa.** Über die Verwendung disubstituierter Dithiocarbamate in der Mikroanalyse. II. ... 373

Siegel, A. und **K. Schlögl.** Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von einwertigen Alkoholen ... 383

Mahr, C. und **H. Klamberg.** Ein neuer mikrochemischer Thalliumnachweis ... 390

Vioque-Pizarro, A. und **H. Malissa.** Analytische Anwendung des Gossypols. III ... 396

Dupuis, R. Un nouvel instrument d'optique cristalline ... 400

Kofler, A. Über die Kristallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten binären Gemischen. II. ... 405

Grunbaum, B. W. and **P. L. Kirk.** A Simplified Capillary Buret with Reagent Generation by Means of Ion Exchange Resins ... 416

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften ... 422

Buchbesprechungen ... 429

Abkürzungen — Abbreviations — Abréviations ... 431

Autorenverzeichnis.

Al-Mahdi, A. K. and *Wilson, C. L.* Chromatography of Organo-Metallic Complexes. II. S. 138.

Anastasi, A., Mecarelli, E. und *Novacic, L.* Über das polarographische Verhalten des Isonicotinsäurehydrazids. S. 113.

Anastasi, A., Mecarelli, E. und *Novacic, L.* Über die Anwendung elektrometrischer Methoden zur Bestimmung pharmazeutischer Produkte. VII. S. 53.

Beck, G. Über die bei der percuprimetrischen Titration organischer Verbindungen entstehenden Abbauprodukte. S. 258.

Belcher, R., Gibbons, D. and *Sykes, A.* The Determination of Metals in Organic Compounds. S. 76.

Benedetti-Pichler, A. A. siehe *Loscalzo, Anne G.* S. 232.

Berkeš, I. Ein einfaches Mikrocoulometer. S. 160.

Breuer, H. siehe *Dirscherl, W.* S. 322.

Braddock, L. I. and *Willard, Mary L.* The 2,4-Dinitrophenylhydrazone of Methyl *n*-Hexyl Ketone. S. 305.

Cozzi, D. und *Vivarelli, S.* Die Oxydoreduktionsreaktionen des Germaniums an der Quecksilbertropfelelektrode. S. 1.

Dirscherl, W. und *Breuer, H.* Eine einfache Mikromethode zur photometrischen Bestimmung von Magnesium mit Eriochromschwarz T. S. 322.

Domgörgen, H. siehe *Goerdeler, J.* S. 212.

Dupuis, R. Un nouvel instrument d'optique cristalline. S. 400.

El-Badry, H. M. and *Wilson, C. L.* Chemical Analysis on the Microgram Scale. I. Apparatus and Techniques. S. 141.

El-Badry, H. M. and *Wilson, C. L.* Chemical Analysis on the Microgram Scale. II. Separation and Identification of Lead, Mercurous Mercury, Silver, and Tungstate. S. 218.

El-Badry, H. M. and *Wilson, C. L.* Chemical Analysis on the Microgram Scale. III. Semi-Quantitative Estimation of Lead, Mercurous Mercury, Silver, and Tungsten. S. 225.

El-Badry, H. M. and *Wilson, C. L.* Chemical Analysis on the Microgram Scale. IV. Semi-Quantitative Estimation of Vanadium. S. 230.

Feigl, F. und *Goldstein, D.* Nachweis von Kupfer in Lösungen von Alkalicyaniden. S. 46.

Feigl, F. und *Mannheimer, W. A.* Notiz zum Nachweis von Hydrazin in der Tüpfelanalyse. S. 50.

Feigl, F. und *Mannheimer, W. A.* Notiz zum Nachweis von Hydrazin in der Tüpfelanalyse. II. S. 355.

Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Aethylendiamintetraessigsäure. V. S. 21.

Flaschka, H. Mikrotitrationen mit Aethylendiamintetraessigsäure. VI. S. 42.

Gedda, K. siehe *Miller, F. F.* S. 373.

Gibbons, D. siehe *Belcher, R.* S. 76.

Gibor, A. and *Kirk, P. L.* Determination of Lipids. A Density Gradient Method. S. 182.

Gierlinger, W. siehe *Treiber, E.* S. 32.

Goerdeler, J. und *Domgörgen, H.* Zum Nachweis von Sauerstoff in organischen Verbindungen. S. 212.

Goldstein, D. siehe *Feigl, F.* S. 46.

Grunbaum, B. W. and *Kirk, P. L.* A Simplified Capillary Buret with Reagent Generation by Means of Ion Exchange Resins. S. 416.

Jerie, H. Die mikroacidimetrische Titration schwacher Säuren mit Phenolphthalein. S. 189.

Kainz, G. und *Resch, A.* Volumetrische Mikrobestimmung von Selen in organischen Substanzen. S. 332.

Kirk, P. L. siehe *Gibor, A.* S. 182.

Kirk, P. L. siehe *Grunbaum, B. W.* S. 416.

Kirsten, W. Determination of Halogens. S. 170.

Kirsten, W. On the Dumas Determination of Nitrogen. S. 121.

Klamberg, H. siehe *Mahr, C.* S. 390.

Kofler, A. Über die Kristallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten binären Gemischen. S. 311.

Kofler, A. Über die Kristallisationsgeschwindigkeit in unterkühlten binären Gemischen. II. S. 405.

Koren, H. siehe *Treiber, E.* S. 32.

Lacourt, A., Sommereyns, Gh., Stadler-Denis, A. et *Wantier, G.* Chromatographie sur papier des Molybdates. Titrage direct des taches de Molybdène chromatographié, séparé du Chrome et du Vanadium. S. 268.

Llacer, A. J. Kjeldahl Method for the Semimicro Determination of Nitrogen in Beer. S. 173.

Llacer, A. J. Semimicro Pycnometer. S. 179.

Loscalzo, Anne G. and *Benedetti-Pichler, A. A.* Experimental Study of the Precision of Weighing. S. 232.

Lucena-Conde, F. A New Test for the Mercurous Ion. S. 8.

Ma, T. S. and *Schenck, R. T. E.* A Universal Micro Heating Stage. S. 245.

Ma, T. S. siehe *Schenck, R. T. E.* S. 236.

Mahr, C. und *Klamberg, H.* Ein neuer mikrochemischer Thalliumnachweis. S. 390.

Malissa, H. und *Miller, F. F.* Über die Verwendung von disubstituierten Dithiocarbamaten in der Mikroanalyse. I. S. 63.

Malissa, H. siehe *Miller, F. F.* S. 373.

Malissa, H. siehe *Vioque-Pizarro, A.* S. 396.

Mannheimer, W. A. siehe *Feigl, F.* S. 50, 355.

Marzadro, Margherita. Selektive Bestimmung verschiedner Stickstoff-Formen mit der Mikro-Kjeldahl-Methode. III. S. 359.

Mecarelli, E. siehe *Anastasi, A.* S. 53, 113.

Miller, F. F., Gedda, K. und *Malissa, H.* Über die Verwendung disubstituierter Dithiocarbamate in der Mikroanalyse. II. S. 373.

Miller, F. F. siehe *Malissa, H.* S. 63.

Müller, A. und *Ruzha, W.* Eine Rührvorrichtung für die Mikro-Schmelzpunktbestimmung. S. 60.

Novacic, L. siehe *Anastasi, A.* S. 53, 113.

Rao, D. S. and *Shah, G. D.* Microdetermination of Chlorine and Bromine in Organic Substances. S. 254.

Resch, A. siehe *Kainz, G.* S. 332.

Ruzha, W. siehe *Müller, A.* S. 60.

Scharrer, K. Spurenelemente. S. 347.

Scheibl, F. Bestimmung des Molekulargewichtes aromatischer Kohlenwasserstoffe durch kolorimetrische Pikrinsäurebestimmung. S. 343.

Schenck, R. T. E. and *Ma, T. S.* A Compact Temperature-Regulated Micro Drying Oven. S. 236.

Schenck, R. T. E. siehe *Ma, T. S.* S. 245.

Schlögl, K. und *Siegel, A.* Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von einwertigen Phenolen als Aryloxyessigsäuren. I. Mitteilung über Papierchromatographie organischer Säuren. S. 202.

Schlögl, K. siehe *Siegel, A.* S. 383.

Schöniger, W. Eine Auswaschpipette für Mikroliter-Mengen. S. 27.

Shah, G. D. siehe *Rao, D. S.* S. 254.

Siegel, A. und *Schlögl, K.* Papierchromatographische Trennung und Identifizierung von einwertigen Alkoholen. III. S. 383.

Siegel, A. siehe *Schlögl, K.* S. 202.

Sirotenko, A. A. Microdetermination of Carbon in Compounds Containing Alkali Metals. S. 30.

Sommereyns, Gh. siehe *Lacourt, A.* S. 268.

de Sousa, A. Die Anwendung von 8-Oxychinolin zum qualitativen Mikronachweis von Wolfram in Erzen. S. 104.

de Sousa, A. Ein Mikronachweis für Uran mittels Oxychinolin. S. 319.

de Sousa, A. Mikronachweis von Kobalt mittels Bildung eines Peroxykomplexes. S. 352.

de Sousa, A. Une stilliréaction pour le Fer à l'aide de l'Oxine. S. 265.

Spitzy, H. und *Stormann, H.* Eine einfache photometrische Schnellbestimmung von Thyroxin. S. 198.

Stadler-Denis, A. siehe *Lacourt, A.* S. 268.

Stahl, E. Eine neue Apparatur zur gravimetrischen Erfassung kleinster Mengen ätherischer Öle. S. 367.

Stormann, H. siehe *Spitzy, H.* S. 198.

Stumpff, Renate. Erfahrungen mit der Leipertschen Hypobromitmethode zur Reststickstoffbestimmung und ein Versuch ihrer kolorimetrischen Modifikation. S. 193.

Sykes, A. siehe *Belcher, R.* S. 76.

Treiber, E., Koren, H. und *Gierlinger, W.* Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung von Sulfidionen. S. 32.

Vioque-Pizarro, A. und *Malissa, H.* Analytische Anwendung des Gossypols. III. S. 396.

Vivarelli, S. siehe *Cozzi, D.* S. 1.

Wantier, G. siehe *Lacourt, A.* S. 268.

Willard, Mary L. siehe *Braddock, L. I.* S. 305.

Wilson, C. L. siehe *Al-Mahdi, A. K.* S. 138.

Wilson, C. L. siehe *El-Badry, H. M.* S. 141, 218, 225, 230.

Wirth, H. Qualitative und quantitative Mikrogasanalyse nach der Desorptions-Wärmeleitfähigkeitsmethode. S. 15.

Zimmermann, W. Zur mikromaßanalytischen Schnellbestimmung des Schwefels in organischen und anorganischen Substanzen. IV. S. 162.

Istituto di chimica analitica dell'Università, Firenze.

Die Oxydoreduktionsreaktionen des Germaniums an der Quecksilbertropfelektrode.

Von

D. Cozzi und **S. Vivarelli.**

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. April 1952.)

In einer früheren Mitteilung[1] wurde von uns ein neues Verfahren zur polarographischen Bestimmung des Germaniums vorgeschlagen, das auf der starken Reduktionswirkung des zweiwertigen Germaniums beruht. Das Chlorid des zweiwertigen Germaniums gibt in saurer Lösung an der Quecksilbertropfelektrode zwei Stufen: die erste entspricht der Oxydation des zweiwertigen zum vierwertigen Germanium, die zweite Stufe der Reduktion zum Metall. Von diesen beiden Prozessen war nur der Reduktionsvorgang bekannt. Es wurden verschiedene Versuche gemacht, um diesen zu klären und analytisch auszuwerten. Mit dem Verfahren von *Alimarin* und *Ivanov-Emin*[2] erhält man zwar gute Resultate, aber nur in Abwesenheit von Zinn und Blei, da diese Metalle eine Reduktionsstufe ganz in der Nähe der des Germanium-(II)-Ions besitzen. Bei dem von uns vorgeschlagenen Verfahren stören zwar Zinn und Blei nicht, dagegen aber Wismut, Antimon und Kupfer. Diese Störungen können jedoch durch geeignete Arbeitsbedingungen ausgeschaltet werden.

Über den Ablauf der Oxydoreduktion des Germaniums ist nichts bekannt. Man weiß aber, daß das Reduktionspotential des Germaniums von der Konzentration des Metalls und der Acidität der Lösung abhängt[2]. Diese Tatsache wurde von uns für den Vorgang an der Kathode bestätigt und auch bei der anodischen Reaktion für gültig befunden. Besonderen Einfluß auf die Lage des Halbstufenpotentials hat die Acidität der Lösung, besonders für $p_H > 1$. Eine Verminderung der Acidität verschiebt das Halbstufenpotential sowohl des Oxydations- als auch des Reduktionsprozesses in negativer Richtung. Die Reduktion wird also

durch die Verminderung der Acidität gehemmt, die Oxydation gefördert. Es ist klar, daß eine solche Antiparallele dann gegeben sein wird, wenn der an Hand der Elektrodenvorgänge bestimmbare Körper durch das Lösungsmittel unter Bildung basischer Stoffe hydrolysiert wird. Die Reduktion eines basischen Stoffes verläuft um so leichter, je größer die Acidität des Lösungsmittels ist. Die Oxydation hingegen wird durch eine Vergrößerung der Acidität behindert, wenn sie, wie im Falle des Germaniums, von der Bildung sauerstoffhaltiger Verbindungen begleitet ist. Diese Reaktionsbehinderung drückt sich in einer Verschiebung des Halbstufenpotentials gegen positivere Werte aus. Für Lösungen, die an Wasserstoffionen mehr als 0,2-normal sind, wird der *Reduktions*prozeß durch Variation der Acidität nicht mehr beeinflußt. Unter diesen Bedingungen befindet sich nämlich das Germanium nicht mehr im Zustand eines basischen Ions, seine Reaktion ist daher nicht mehr p_H-abhängig. Die *Oxydation* verläuft hingegen im Gebiet einer 0,5- bis 2-normalen Wasserstoffionenkonzentration noch unter dem Einfluß der Acidität. In stärker saurer Lösung nimmt jedoch dieser Einfluß ab, um schließlich ganz zu verschwinden. Die zahlenmäßigen Ergebnisse dieser Beobachtungen finden sich in Tabelle 1 und Abb. 1 wiedergegeben. Die ihnen zugrundeliegenden Messungen wurden bei konstanter Chlorionenkonzentration durchgeführt, wobei die Ionenstärke der Lösungen innerhalb enger Grenzen gehalten wurde. Im p_H-Bereich 0 bis 1 ist die Variation des Halbstufenpotentials an der Anode und Kathode deutlich verschieden: an der Kathode bleibt es ungefähr 60 mV, an der Anode nähert es sich dem Wert 0. In diesem p_H-Bereich erreicht der kathodische Vorgang seine endgültige Stabilisierung, da die Konzentration an zweiwertigen Germanium-Ionen mit basischem Charakter vernachlässigbar klein wird. Der anodische Vorgang ist hingegen nicht vollkommen definiert. In diesem Bereich ist die Acidität noch nicht genügend groß, um die Bildung von Chlor-Germanium-Komplexen in größerer Konzentration zu gestatten. Sie ist aber offenbar auch nicht genügend klein, um ausschließlich die Bildung von Germaniumsäure zuzulassen. Wahrscheinlich geht die Oxydation so vor sich, daß sich ein Gleichgewicht von Germaniumsäure und Chlor-Germanium-Komplexen oder auch Oxychlorgermanium-Komplexen ausbildet. Die Elektrodenvorgänge im p_H-Bereich 0 bis 1 können wie folgt zusammengefaßt werden:

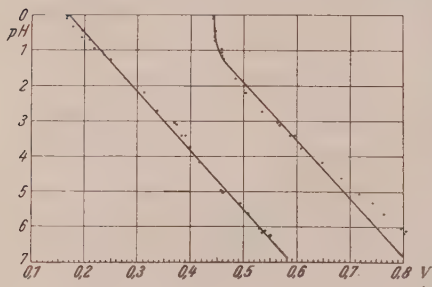


Abb. 1.

Tabelle 1.

$C_{Ge^{++}}$	p_H	$\frac{\mu A}{C_{Ge^{++}} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}$	V_α (G. K. E.)	V_k (G. K. E.)	$\log \frac{\Delta E}{\frac{I}{I_d - I}}$ kat.	an.	C_{HCl}	C_{CH_3COOH}	C_{CH_3COONa}	C_{NaCl}
$2{,}82 \cdot 10^{-4}$	0,03	2,56	— 0,168	— 0,443	20	30	$1{,}0 \cdot 10^{0}$	$4{,}8 \cdot 10^{-1}$	—	$4{,}8 \cdot 10^{-1}$
,,	0,10	2,55	— 0,165	— 0,440	21	31	$8{,}5 \cdot 10^{-1}$	,,	—	$6{,}6 \cdot 10^{-1}$
,,	0,35	2,56	— 0,178	— 0,442	29	45	$4{,}8 \cdot 10^{-1}$	,,	—	1,03
,,	0,43	2,52	— 0,194	— 0,443	28	46	$3{,}1 \cdot 10^{-1}$	,,	—	1,20
,,	0,64	2,35	— 0,192	— 0,442	29	47	$1{,}9 \cdot 10^{-1}$	,,	—	1,32
,,	0,69	2,38	— 0,208	— 0,443	29	48	$1{,}1 \cdot 10^{-1}$	,,	—	1,40
,,	0,95	1,78	— 0,218	— 0,456	28	46	$9{,}0 \cdot 10^{-2}$	,,	—	1,42
,,	1,05	1,62	— 0,231	— 0,458	28	47	$6{,}0 \cdot 10^{-2}$	,,	—	1,45
,,	1,12	1,49	— 0,235	— 0,454	27	48	$1{,}9 \cdot 10^{-2}$	,,	—	1,49
,,	1,26	1,25	— 0,247	— 0,460	29	49	—	$4{,}7 \cdot 10^{-1}$	$1{,}0 \cdot 10^{-2}$	1,51
,,	1,78	0,80	— 0,275	— 0,483	28	48	—	$4{,}3 \cdot 10^{-1}$	$3{,}0 \cdot 10^{-2}$	,,
,,	2,20	0,50	— 0,311	— 0,502	30	49	—	$4{,}3 \cdot 10^{-1}$	$5{,}0 \cdot 10^{-2}$	,,
,,	2,70	0,34	— 0,335	— 0,533	32	48	—	$4{,}1 \cdot 10^{-1}$	$8{,}0 \cdot 10^{-2}$	,,
,,	3,03	0,36	— 0,369	— 0,563	32	48	—	$4{,}0 \cdot 10^{-1}$	$8{,}5 \cdot 10^{-2}$	,,
,,	3,10	0,39	— 0,370	— 0,567	33	50	—	$3{,}9 \cdot 10^{-1}$	$9{,}0 \cdot 10^{-2}$	,,
,,	3,38	0,47	— 0,383	— 0,586	32	50	—	$3{,}8 \cdot 10^{-1}$	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	,,
,,	3,40	0,46	— 0,390	— 0,595	34	51	—	$3{,}8 \cdot 10^{-1}$	$1{,}0 \cdot 10^{-1}$	,,
,,	3,75	0,56	— 0,400	— 0,608	35	52	—	$3{,}2 \cdot 10^{-1}$	$1{,}6 \cdot 10^{-1}$	,,
,,	4,15	0,66	— 0,418	— 0,647	40	55	—	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	$2{,}3 \cdot 10^{-1}$	,,
,,	4,60	0,80	— 0,446	— 0,681	44	60	—	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	,,
,,	5,03	0,95	— 0,461	— 0,716	49	68	—	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	$9{,}8 \cdot 10^{-1}$	$7{,}6 \cdot 10^{-1}$
,,	5,30	1,00	— 0,492	— 0,743	51	71	—	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	1,5 · M	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$
,,	5,60	1,07	— 0,508	— 0,763	53	74	—	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$	2,2 · ,,	$2{,}5 \cdot 10^{-1}$
$1{,}57 \cdot 10^{-4}$	6,03	1,20	— 0,527	— 0,793	55	74	—	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$	2,6 · ,,	$1{,}4 \cdot 10^{-1}$
$0{,}78 \cdot 10^{-4}$	6,10	1,22	— 0,540	— 0,804	55	75	—	$7{,}0 \cdot 10^{-2}$	1,8 · ,,	$7{,}0 \cdot 10^{-2}$
$0{,}78 \cdot 10^{-4}$	6,15	1,25	— 0,532	— 0,807	60	75	—	$7{,}0 \cdot 10^{-2}$	1,9 · ,,	$7{,}0 \cdot 10^{-2}$

Anode:

$$GeCl_3^- + 3\,Cl^- \rightarrow GeCl_6^{--} + 2\,e \qquad (1)$$

$$GeCl_3^- + 7\,H_2O \rightarrow H_2GeO_3 + 4\,H_3O^+ + 3\,Cl^- + 2\,e \qquad (2)$$

Kathode:

$$GeCl_3^- + 2\,e \rightarrow Ge + 3\,Cl^- \qquad (3)$$

Die Reaktionen (1) und (3) sind unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration des Mediums, der Ablauf der Reaktion (2) hingegen führt zu einer Verschiebung des Halbstufenpotentials um 120 mV für jede Veränderung des p_H-Wertes um eine Einheit. Die Konstanz des Halbstufenpotentials bei der Reduktion [Gl. (3)] zeigt sich auch im Experiment. Bei der Oxydation dagegen tritt eine Verschiebung des Halbstufenpotentials um etwa 60 bis 70 mV pro p_H-Einheit ein, wodurch die Hypothese der Gleichzeitigkeit der Reaktionen (1) und (2) gestützt wird. Bei mehr als 1-normaler Wasserstoffionenkonzentration hat das Halbstufenpotential die Tendenz, gegen 0 zu konvergieren. Dies beweist das Vorherrschen der Reaktion (1) in stark sauren Lösungen. Bei p_H-Werten über 1 neigt sowohl das anodische wie das kathodische Halbstufenpotential dazu, stets eine jeweilige Differenz von ungefähr 60 mV je p_H-Einheit aufzuweisen. Dies ist wahrscheinlich die Folge der Hydrolyse eines basischen Ions:

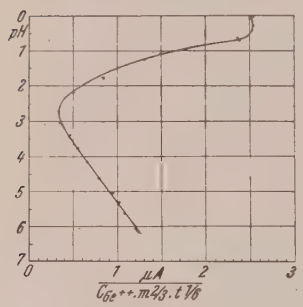


Abb. 2.

Oxydation:

$$Ge(OH)_2Cl^- + 3\,H_2O \rightarrow H_2GeO_3 + 2\,H_3O^+ + Cl^- + 2\,e \qquad (4)$$

Reduktion:

$$Ge(OH)_2Cl^- + 2\,e + 2\,H_3O^+ \rightarrow Ge + 4\,H_2O + Cl^- \qquad (5)$$

Die Messung der Halbstufenpotentiale im p_H-Bereich von 0 bis 6 wurde in Gegenwart von Essigsäure bzw. von Essigsäure-Acetat-Puffer ausgeführt. Die Folgen der Verwendung dieses Puffers zeigen sich nicht nur in der Abhängigkeit des Halbwellenpotentials vom p_H der Lösung, sondern vor allem auch in der Konstante des Diffusionsstromes als Funktion des jeweils herrschenden p_H-Wertes. Die in Abb. 2 wiedergegebene Kurve zeigt die Konstanz des Quotienten

$$\frac{I_d}{C_{Ge^{++}} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}$$

für p_H-Werte unter 0,3, dessen starke Abnahme zwischen p_H 0,5 und 1, dessen Minimum im p_H-Bereich 2,5 bis 3 und dessen langsamen Anstieg mit größeren p_H-Werten. Die rasche Änderung der Diffusionsstromkonstante im p_H-Bereich zwischen 0,5 und 2,5 kann nicht nur von der

Verminderung der Diffusionsgeschwindigkeit des Germanium-II-Ions herrühren, da das Ausmaß dieser Änderung im Verhältnis zur feststellbaren Konzentration der Lösungen zu groß ist. Ihre Ursache muß vielmehr in der Hydrolyse der Germanium-II-Ionen gesehen werden, die größtenteils in einen Komplex übergeführt werden, der bei einem bestimmten Potential weder reduzierbar noch oxydierbar ist. Die Polarogramme zeigen tatsächlich neben den Oxydations- bzw. Reduktionsstufen einen unregelmäßig veränderlichen Anodenstrom bei Potentialen, die positiver sind als das Potential der Oxydationsstufe (Abb. 3b). Der deutliche Unterschied gegenüber der Abb. 3a, die das Verhalten bei $p_H < 0{,}5$ wiedergibt, zeigt die Anwesenheit von schwer oxydierbaren, also relativ beständigen Komplexen. Über deren Natur kann zunächst nichts ausgesagt werden, außer daß sie basischer Natur sind, Acetatgruppen enthalten können und sich mit den leicht oxydierbaren und reduzierbaren Formen im Gleichgewicht befinden. Das Bestehen eines derartigen Gleichgewichtes geht aus den Werten der Tabelle 2 hervor. Diese zeigen nämlich für den p_H-Bereich 3,94 bis 4,10, daß die Konstante des Diffusionsstromes im Gebiet der molaren Germanium-Konzentration von $1{,}91 \cdot 10^{-4}$ bis $3{,}1 \cdot 10^{-3}$ keine nennenswerten Veränderungen erfährt. Bestünde kein solches Gleichgewicht und wäre die Verminderung der Diffusionsstromkonstante in Abhängigkeit vom p_H einer teilweisen, eventuell kolloidalen Fällung des Germanium-II-hydroxyds unter Bildung einer an basischem Salz gesättigten Lösung zuzuschreiben, so müßte die Diffusionsstromkonstante der Germaniumkonzentration proportional sein.

Tabelle 2.

$C_{Ge^{+2}}$	p_H	$\frac{I_d}{C_{Ge} \cdot m^{2/3} \cdot t^{1/6}}$	C_{HCl}	C_{NaCl}	C_{CH_3COOH}	C_{CH_3COONa}
$1{,}91 \cdot 10^{-4}$	3,95	0,68	$3{,}2 \cdot 10^{-4}$	$4{,}2 \cdot 10^{-1}$	$4{,}2 \cdot 10^{-1}$	$2{,}2 \cdot 10^{-1}$
$3{,}34 \cdot 10^{-4}$	4,02	0,70	„	„	„	„
$4{,}90 \cdot 10^{-4}$	4,10	0,69	„	„	„	„
$1{,}02 \cdot 10^{-3}$	4,05	0,69	„	„	„	„
$3{,}10 \cdot 10^{-3}$	4,10	0,68	„	„	„	„

Bei Anstieg des p_H-Wertes über 3 hat diese Konstante neuerdings die Tendenz, anzuwachsen, da sich komplexe Acetationen bilden. Die beiden Vorgängen entsprechenden Stufen zeigen sich ganz klar, wiewohl noch die Überlagerung der Oxydoreduktionsstufen verschiedener Ionenarten feststellbar ist. Beide Vorgänge sind, wie wir zeigen konnten[1], vollkommen irreversibel.

Die Tabelle 1 enthält auch die Werte des Verhältnisses

$$\frac{\Delta E}{\log \frac{I}{I_d - I}}.$$

Diese Werte zeigen starke Schwankungen in Abhängigkeit vom p_H des Reaktionsmediums und sind überdies je nach Berechnung für die Kathodenstufe oder die Anodenstufe verschieden. Die auf Grund der Anodenstufe unterhalb $p_H = 0{,}2$ berechneten Werte stimmen mit der Theorie gut überein, ebenso die auf Grund der Kathodenstufe zwischen p_H 0,6 und 3 ermittelten Werte. In allen Fällen ist es jedoch klar, daß sich sowohl Oxydationsreaktionen wie Reduktionsreaktionen an der Quecksilberelektrode in nicht umkehrbarer Weise abspielen.

Die Eigenschaft des Germaniums, kein Amalgam bilden zu können, drückt sich in den Werten der Kathodenstufe, die für p_H-Werte unter

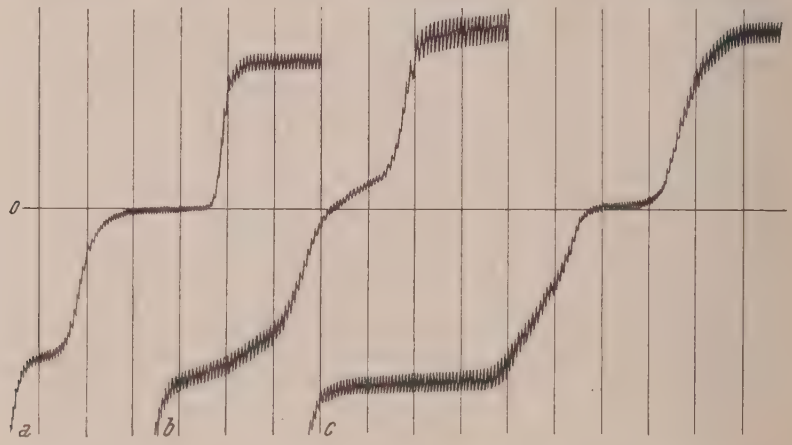


Abb. 3.

0.6 kleiner als 30 mV sind, sowie in der Asymmetrie der Kurve aus. Daraus geht hervor, daß unter diesen Umständen das Germanium in einer einzigen Ionenform vorliegt und daß der Vorgang nur wegen der Unlöslichkeit des Germaniums im Quecksilber nicht umkehrbar ist.

Was den Vorgang an der Anode betrifft, beweist unseres Erachtens die Tatsache der Stabilisierung des Verhältnisses

$$\frac{E}{\log \frac{I}{I_d - I}}$$

bei ungefähr 30 mV bei jedem p_H-Wert unter 0,2, daß auch in diesem Falle praktisch nur ein Reaktionsvorgang abläuft, und zwar der nach Gl. (1). Diese Reaktion verläuft jedenfalls nicht umkehrbar; denn es ist unter den angegebenen Umständen weder möglich, die Reduktionsstufe des $GeCl_6^{--}$-Ions, noch die der Säure H_2GeO_3 zu erhalten. Die Wertzunahme des oben angeführten Quotienten bei $p_H > 1$ muß der Gegenwart verschiedener, gleichzeitig vorhandener Ionenformen zuge-

schrieben werden, die untereinander im Gleichgewicht stehen und bei sehr nahe benachbarten Potentialen reduzierbar oder oxydierbar sind. Deren Reduktion und Oxydation drückt sich in besonders deformierten Stufen aus (Abb. 3 b—c), die sich manchesmal mehrfach unterteilen lassen.

Die vorliegende Arbeit wurde mit Unterstützung des *Consiglio Nazionale delle Ricerche* ausgeführt.

Zusammenfassung.

Die Reduktionsvorgänge bzw. Oxydationsvorgänge des zweiwertigen Germaniums zum Metall bzw. zur Germaniumsäure im p_H-Bereich 0 bis 6 wurden untersucht. Es handelt sich in allen Fällen um nicht reversible Prozesse, teils weil das Germanium kein Amalgam bildet, teils wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins vieler verschiedener Ionenformen. Reduktion und Oxydation werden bei $p_H > 1$ von der Acidität in gewohnter Weise beeinflußt, weil — wie wir annehmen — das Germanium-II-Ion unter diesen Umständen als basisches Ion vorliegt. Bei $p_H < 0{,}5$ ist die Acidität ohne Einfluß auf das Halbwellenpotential des Reduktionsvorganges. Darin ist eine Bestätigung für die Anwesenheit von in stark saurer Lösung beständigen $GeCl_3^-$-Ionen zu erblicken.

Summary.

A study was made of the redox reactions of bivalent germanium leading to the metal or to germanic acid in the p_H range 0–6. All cases dealt with irreversible reactions, partly because germanium does not form an amalgam, and partly because of the simultaneous presence of many different ionic forms. At $p_H > 1$, the reduction and oxidation are affected in the usual way by the acidity, because — as we assume — the germanium(II) ion is present under these conditions as a basic ion. At $p_H < 0.5$, the acidity is without influence on the half wave potential of the reduction process. This may be viewed as a confirmation of the presence of the stable $GeCl_3^-$ ions in strong acid solution.

Résumé.

On a expérimenté les processus de réduction et d'oxydation du germanium bivalent en métal ou en acide germanique dans le domaine de p_H de 0 à 6. Il ne s'agit pas de processus réversibles dans tous les cas parce que le germanium ne donne pas d'amalgame et à cause de la présence simultanée de différentes formes ioniques variées. La réduction et l'oxydation sont influencées pour $p_H > 1$, comme d'usage, par l'acidité car, comme nous le supposons, dans ces conditions, l'ion Germanium bivalent se trouve à l'état d'ion basique. Pour $p_H < 0{,}5$, l'acidité est sans influence sur le potentiel de demi-palier et sur le processus de réduction. Il faut supposer en solution fortement acide la présence d'ion $GeCl_3^-$ instable.

Literatur.

[1] *D. Cozzi* und *S. Vivarelli*, Mikrochem. **36/37**, 594 (1951).

[2] *I. P. Alimarin* und *B. N. Ivanov-Emin*, J. Applied. Chem. U. S. S. R. **17**, 204 (1944); Chem. Abstr. **39**, 2933 (1945).

Chemistry Department, The University, Birmingham, England.

A New Test for the Mercurous Ion.

By

Felipe Lucena-Conde*.

(Received May 27, 1952.)

The mercurous ion has a very limited reducing power, and for this reason there are no important qualitative tests based on this property.

Fairly recently, however, some authors have studied the possibility of enhancing this reducing power in presence of thiocyanate ions which form a very stable complex with mercuric ions, $[Hg(CNS)_4]^{2-}$. These studies were started by *Bradbury* and *Edwards*[1] who described a method for the direct titration of ferric ion. Later investigations along the same lines were made by *Pugh*[2] and *Flaschka*[3]. *Belcher* and *West* made a systematic study of the titration of ferric ion[4] and extended the method to the determination of cupric[5], mercurous[6] and other reducing and oxidising substances[7]. Independently and simultaneously, *F. Burriel-Martí*, in collaboration with the present author, studied a similar titration for copper[8] as well as for mercurous mercury[9], and more recently examined the reducing properties of mercury in presence of thiocyanate and cyanide[10].

So far, no qualitative work has been done which utilises this enhanced reducing property and it seemed to the present author that several interesting applications might be possible.

The reducing properties of the mercurous-thiocyanate system can be applied to several redox reactions, although the ferrous-ferric system seemed to be the one most likely to yield useful results.

Reactions Derived from the Reduction of Ferric Ions.

The reactions:

$$2\,[Fe(CNS)_6]^{3-} + Hg_2^{2+} \rightleftarrows 2\,Fe^{2+} + 2\,[Hg(CNS)_4]^{2-} + 4\,CNS^- \quad (1)$$

or

$$\begin{aligned} 4\,CNS^- + Hg_2^{2+} &\rightleftarrows [Hg(CNS)_4]^{2-} + Hg \\ 2\,[Fe(CNS)_6]^{3-} + Hg &\rightleftarrows [Hg(CNS)_4]^{2-} + 2\,Fe^{2+} + 8\,CNS^- \end{aligned} \quad (2)$$

* Present address: Facultad de Ciencias, Universidad, Madrid, Spain.

are displaced considerably to the right when the thiocyanate concentration is sufficiently large. The detection of the ferrous ion produced may be used to indicate the presence of mercurous ion. Two reagents appear to be suitable for this purpose: orthophenanthroline (or α,α'-dipyridyl) and dimethylglyoxime. The former was used by *West* and *Conrad*[11] in a similar way for the detection of vanadium, and the latter by *Feigl*[12] for the detection of tin and vanadium.

Test with Ortho-Phenanthroline.

Mechanism of the reaction. The mercurous ion is treated with an excess of thiocyanate and ferric salt, and the ferrous ion formed is detected with ortho-phenanthroline, after masking the ferric thiocyanate with fluoride.

The detection with ortho-phenanthroline in this particular case has not the same mechanism as the usual reaction with ferrous ion, because the ferrous phenanthroline first formed reacts again with the mercuric thiocyanate complex produced in reactions (1) or (2) above, yielding a red precipitate.

The readiness of ferrous phenanthroline to produce such red precipitates with many metallic complexes, including the mercurithiocyanate ion, has been studied by *Feigl*[13] who bases a method for the detection of cadmium on this property. *Gillis*[14] has also studied the ability of this complex to yield similar precipitates with some anions. Other precipitates of the same type have now been examined whilst investigating the interference of the several cations in the reaction to be proposed.

With ortho-phenanthroline the complex thiocyanates of zinc, manganese, silver, cadmium, nickel and cobalt yield white precipitates, whilst those of copper and platinum (the latter in concentrated solution) yield green and yellow precipitates respectively. Of particular interest is the reaction with ferric thiocyanate, which yields a purple precipitate of a far deeper colour than ferric thiocyanate itself, and apparently not quoted in the literature. This precipitate is not formed in presence of fluoride.

With ferrous phenanthroline all these complexes yield red precipitates, which, it has been observed, can be extracted with amyl alcohol forming a coloured suspension in the alcoholic layer. This can be used as a means of differentiating them from the ordinary ferrous complex, which is insoluble in, and immiscible with, this solvent.

Sensitivity and selectivity. The reaction with mercury (1) is fairly sensitive, a sensitivity $pD = 5.0$[15] having been reached. For a value 5.7 the colour is very faint.

In a 100 : 1 proportion the ions Ag^{+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Tl^{+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, AsO_2^{-}, SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+},

UO_2^{2+}, Ce^{3+}, La^{3+}, Th^{4+}, Be^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Mn^{2+}, alkaline earth and alkali metal ions, do not interfere.

The cations Cd^{2+} and Zn^{2+} in a 50 : 1 proportion reduce the sensitivity *pD* to 4.0: the Ni^{2+} in the same proportion reduces it to 4.3. In presence of these ions an excess of reagent is advisable.

The ion VO_3^- forms a yellow colour or precipitate with ferric ions which interfere: moreover, on extracting with amyl alcohol this interference is almost overcome: for a proportion of 50:1 the sensitivity (*pD*) is 4.0.

The ions Cu^{2+}, Co^{2+} and $PtCl_6^{2-}$ interfere. In a proportion 1 : 5 Cu^{2+} reduces the sensitivity to 4.0; Co^{2+} in a proportion 2 : 1 reduces it to the same value. Platinum interferes except when its concentration is less than 10^{-4}.

The cations Fe^{2+} and Sn^{2+} give the same reaction and interfere at all concentrations. Nevertheless, sometimes, in absence of cations forming a complex with thiocyanate, it is possible to differentiate between these cations using n-amyl alcohol.

The chloride anion does not interfere, hence it is possible to use these reactions with a mercurous chloride precipitate.

The fluoride and tartrate ions, forming stable complexes with ferric ion, interfere.

Experimental. The following solutions are required:

Potassium thiocyanate 10%.
Ferric chloride 1%.
Potassium fluoride 20%.
Saturated aqueous ortho-phenanthroline.
n-Amyl alcohol.
1% aqueous solutions of the different ions examined.

Procedure. Place 0.5 ml of the solution to be analysed (neutral or very slightly acid medium) in a microtube, add one drop of thiocyanate solution and one drop of ferric chloride solution. Stir. Add one or two drops of potassium fluoride solution (till decolourisation) and two drops of o-phenanthroline. A red precipitate, which can be extracted with amyl alcohol indicates mercurous ion.

It is advisable to run a blank using the same procedure but without adding thiocyanate; if the test is positive the mercurous cannot be detected by this reaction (ferrous ion or reducing agents present).

Test with Dimethylglyoxime.

Nature of the reactions. The mercurous ion is treated with an excess of thiocyanate and ferric salt, and the ferrous ion formed is detected with dimethylglyoxime in the usual way, after masking the ferric ion with tartaric acid. The well-known carmine colour of the ferrous phenanthroline complex is formed.

The presence of tartaric acid, simultaneously with the ferric hydroxide, prevents the precipitation of some other hydroxides, increasing the selectivity of the reaction.

Sensitivity and selectivity. The sensitivity (*pD*) is 4.7. For a value 5.3 the reaction is very faint.

The test is not affected by Ag^{+}, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Tl^{+}, Cd^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}, AsO_2^{-}, Sb^{3+}, MoO_4^{2-}, WO_4^{2-}, SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-}, Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, UO_2^{2+}, Ce^{3+}, La^{3+}, Th^{4+}, Be^{2+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, alkaline earths and alkali ions in a proportion of 100 : 1.

The Cr^{3+} in a proportion of 25 : 1 reduces the sensitivity to 4.0.

Cu^{2+} interferes; this interference depends more on the absolute concentration of the copper than on the ratio Cu^{2+}/Hg_2^{2+}. Concentrations of copper higher than 10^{-3} interfere; for a concentration of 10^{-3} the sensitivity (*pD*) is 2.7; for a concentration 10^{-4}, the sensitivity keeps its ordinary value 4.7.

The ions Ni^{2+}, Co^{2+}, VO_3^{-} and $PtCl_6^{2-}$ interfere and prevent the observation of the reaction.

The cations Fe^{2+} and Sn^{2+} give a similar reaction.

The chloride anion does not interfere; fluoride and tartrate interfere.

It may be noticed that the test is more selective than the similar one for tin, since it does not need the previous reduction with aluminium and therefore eliminates the formation of low valency states of other elements.

Experimental. The following solutions are required:

Potassium thiocyanate 10%.
Ferric chloride 1%.
Tartaric acid 20%.
Dimethylglyoxime 1% in ethanol.
Aqueous ammonia 8 M.

The same solutions as those used for the reaction with ortho-phenanthroline have been used for the determination of selectivity.

Procedure. Place 0.5 ml of the solution to be analysed in a microtube (preferably in neutral medium), add one drop of thiocyanate solution and one drop of ferric chloride solution. Stir. Add four drops of tartaric acid solution, three drops of dimethylglyoxime reagent and four drops of aqueous ammonia. A red colour indicates the mercurous ion.

A blank test without thiocyanate is advisable.

Other Types of Reactions.

Other reactions of the ferrous-ferric system may be used for the detection of the enhanced reducing power of the mercurous ion. The following have been tried:

Phosphomolybdic acid in 1% aqueous solution is reduced by the mercurous-thiocyanate system, in neutral or acid media, giving the characteristic blue colour. The thiocyanate cannot be added in a large excess, since it reacts with phosphomolybdic acid giving an interfering brown colour. The sensitivity obtained is 4.0. The cations Sn^{2+}, Fe^{2+}, Sb^{3+}, which react in the same way, and the cations which form coloured complexes with thiocyanate, such as Fe^{3+} and Bi^{3+}, interfere.

The iodine-iodide-starch indicator, used by *Charlot* for the detection of tin, cannot be used, because it is decolourised by the thiocyanate alone.

The reduction of ferricyanide to ferrocyanide can also be used. The test is carried out by treating the neutral solution with a drop of 1% potassium ferricyanide and a drop of 10% thiocyanate. The ferrocyanide formed is detected with a drop of uranyl nitrate solution. The test can be carried out on a spot plate, a sensitivity of 4.0 being obtained. Unfortunately the reaction is not very selective, being interfered with by many cations yielding precipitates with ferrocyanide or ferricyanide.

Other reactions has been examined in which the reducing power of the mercurous ion was enhanced with cyanide. None has been found useful, since the presence of cyanide makes it difficult to employ suitable oxidation-reduction indicators.

The Detection of Mercury.

Metallic mercury can be detected by the same reaction proposed for mercurous, since it reduces the ferric salt readily in the presence of thiocyanate. The test is sensitive, but not very selective, for many metals give the same reaction. The test may be valuable, however, for the detection of mercury vapour in gases.

The test can also be applied successfully to the detection of mercury produced in the treatment, with ammonia, of the chlorides precipitated in the first group of the classical scheme. The precipitate is treated with a mixture of thiocyanate and ferric salt and the ferrous ion produced detected as above.

Other Applications. It is probable that this reaction can be used as a basis for the colorimetric determination of mercurous ion and mercury. This will be examined at a later date.

Acknowledgement.

Thanks are due to Mr. *R. Belcher* for providing facilities for this work, and to Mr. *T. S. West* for correcting the English manuscript.

Summary.

The enhancement of the reducing power of the mercurous ion in presence of thiocyanate can be used for its detection. The most suitable method is to add an excess of thiocyanate and ferric salt, and to detect the ferrous ion formed with o-phenanthroline or dimethylglyoxime. With the former the sensitivity (pD) is 5.0 and the interferences are Cu^{2+}, $PtCl_6^{2-}$, Co^{2+}, Fe^{2+} and Sn^{2+}. With the latter the sensitivity (pD) is 4.7, and the interferences are Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Sn^{2+}, $PtCl_6^{2-}$ and VO_3^-.

Similar reactions can be used for the detection of metallic mercury but many metals interfere.

Some other redox indicator system can also be used, but they are less applicable than the system indicated above.

Zusammenfassung.

Die bei Gegenwart von Rhodanid erhöhte reduzierende Wirkung von Quecksilber-I-Ionen kann zu deren Nachweis verwendet werden. Am besten fügt man einen Überschuß von Rhodanid und Eisen-III-Salz zu und weist die gebildeten Eisen-II-Ionen mit o-Phenanthrolin oder Dimethyldioxim nach. Bei Anwendung des ersteren Reagens beträgt die Empfindlichkeit $pD = 5{,}0$, wobei Cu^{++}, $PtCl_6^{--}$, Co^{++}, Fe^{++} und Sn^{++} stören. Bei Anwendung von Dimethyldioxim beträgt die Empfindlichkeit $pD = 4{,}7$, wobei Cu^{++}, Co^{++}, Ni^{++}, Fe^{++}, Sn^{++}, $PtCl_6^{--}$ und VO_3^- stören.

Ähnliche Reaktionen können zum Nachweis von metallischem Quecksilber dienen, werden aber von vielen Metallen gestört.

Einige andere Redox-Indikator-Systeme können gleichfalls herangezogen werden, sind aber weniger gut anwendbar.

Résumé.

On peut utiliser l'exaltation du pouvoir réducteur de l'ion mercureux en présence de thiocyanate pour sa détection. La méthode la plus convenable consiste à ajouter un excès de thiocyanate et de sel ferrique et de détecter l'ion ferreux formé avec l'o-phénanthroline ou la diméthylglyoxime. Avec la première, la limite de sensibilité est $pD = 5{,}0$ et les interférences sont dues à Cu^{2+}, $PtCl_6^{2-}$, Co^{2+}, Fe^{2+} et Sn^{2+}. Avec la dernière, la sensibilité est $pD = 4{,}7$ et les interférences sont dues à Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}, Sn^{2+}, $PtCl_6^{2-}$ et VO_3^-.

Des réactions similaires peuvent être employées pour la recherche du mercure métallique mais de nombreux métaux interfèrent. D'autres systèmes redox peuvent être aussi utilisés mais ils se montrent moins convenables que les précédents.

Bibliography.

[1] *F. R. Bradbury* and *E. C. Edwards*, J. Soc. Chem. Ind. **59**, 96 T. (1940).
[2] *W. Pugh*, J. Chem. Soc. London **1945**, 588.
[3] *H. Flaschka*, Mikrochem. **35**, 473 (1950).
[4] *R. Belcher* and *T. S. West*, Analyt. Chim. Acta **5**, 260, 268, 472 (1951).
[5] Id., ibid. **5**, 364 (1951).

[6] Id., ibid. **5**, 474 (1951).
[7] Id., ibid. **5**, 360 (1951).
[8] *F. Burriel-Marti* and *F. Lucena-Conde*, Anal. Fis. Quim., B **47**, 257 (1951).
[9] Id., Analyt. Chim. Acta **4**, 344 (1950).
[10] *F. Burriel-Marti*, *F. Lucena-Conde* and *S. Bolle*, unpublished work.
[11] *P. W. West* and *L. Conrad*, Mikrochem. **35**, 443 (1950).
[12] *F. Feigl*, Qualitative Analysis by Spot Tests, Elsevier Pub. Co. New York 1947. p. 125, 98.
[13] *F. Feigl* and *L. Miranda*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **16**, 141 (1944).
[14] *J. Gillis*, Verhandel. Koninkl. Vlaamse Acad. Wetenschappen, Belg. **6**, n° 10, 11 (1944); Chem. Abstr. **40**, 4316 (1946).
[15] Rapport de la Commission des réactifs nouveaux. Mikrochem. **38**, 601 (1951).

Aus dem Institut für Allgemeine Chemie der Technischen Hochschule Wien.

Qualitative und quantitative Mikrogasanalyse nach der Desorptions-Wärmeleitfähigkeitsmethode.

Von

H. Wirth.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 27. Mai 1952.)

Die Gasanalyse durch fraktionierte Desorption erfolgt ganz allgemein in drei Schritten, deren erster die eigentliche Trennung des Gasgemisches durch Desorption ist, wobei jede Fraktion nur noch höchstens zwei Komponenten enthalten darf. Der zweite Arbeitsgang ist die Mengenmessung und schließlich hat man die genaue Zusammensetzung jeder Fraktion zu ermitteln. Die Durchführung im einzelnen kann verschieden erfolgen: So werden nach *Peters*[1] die Fraktionen bei verschiedenen Temperaturen abgepumpt, während andere (*Eucken* und *Knick*[2], *Damköhler*[3]) sehr weitgehende Trennung dadurch erreichen, daß das zu untersuchende Gas durch eine Adsorbenssäule, die sich in einem Schenkel eines U-Rohres befindet, unter langsamer Verkleinerung der gekühlten Zone hindurchgetrieben wird, wobei sich die einzelnen Gasbestandteile wie in einem Chromatogramm ordnen und in dieser Reihenfolge am Ende der Säule austreten. Die Mengenbestimmung der einzelnen Fraktionen erfolgt bei der Makroanalyse durch Abmessen in einer Bürette. Bei der Mikroanalyse kann man eine Barobürette verwenden oder, wie *Eucken* und *Knick*, den Druck im Vorvakuumkolben der Diffusionspumpe messen. Der letzte Schritt, die Ermittlung der genauen Zusammensetzung der Fraktionen, kann mit Hilfe der Gaswaage, eines Interferometers oder nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode erfolgen: er kann unterbleiben, wenn die Trennung der Bestandteile so gut gelingt, daß jede Fraktion aus einem reinen Bestandteil besteht oder nur zu vernachlässigende Mengen eines anderen Bestandteiles enthält. Dies ist bei dem Mikroverfahren von *Eucken* und *Knick* der Fall. Allerdings hat dieses Verfahren den Nachteil, bereits bei mehr als zwei Komponenten

Schwierigkeiten zu bereiten und eine gleichzeitige qualitative Analyse nicht zu ermöglichen.

Deshalb wurde versucht, eine Methode für die gleichzeitige qualitative und quantitative Mikroanalyse eines Gasgemisches aus beliebig vielen Bestandteilen zu finden. Folgendes Verfahren hat sich als zweckmäßig erwiesen:

1. Trennung der einzelnen Fraktionen des Gemisches durch Desorption im U-Rohr.

2. Abpumpen des Gases mit hintereinander geschalteter Diffusions- und Töplerpumpe in eine Barobürette.

3. Feststellung des Durchbruches eines neuen Bestandteiles und dessen Identifizierung durch Messung der Wärmeleitfähigkeit des Desorbates.

Die Trennung von mehr als zwei Bestandteilen an Aktivkohle nach der U-Rohrmethode ist besonders dann schwierig, wenn die Siedepunkte der verschiedenen Gase zum Teil weit auseinander liegen (z. B. bei einem Gemisch aus Äthan, Äthylen, Propan und Propylen), weil bei jener Temperatur, die für die Trennung der leichter flüchtigen Bestandteile gerade die geeignetste ist, die schwerer flüchtigen Bestandteile bereits in festem Zustand vorliegen. Um diesem Übelstand zu begegnen, läßt man den Temperaturübergang zwischen gekühlter und geheizter Zone nicht plötzlich erfolgen, sondern sich über einen möglichst langen Teil der Adsorbenssäule erstrecken. Das U-Rohr, dessen einer Schenkel mit Adsorbens gefüllt ist, ist etwa 50 cm lang, hat einen Innendurchmesser von ungefähr 3 mm und befindet sich in einem ebenfalls 50 cm langen zylindrischen Dewargefäß, das nur zu einem Drittel mit flüssiger Luft gefüllt ist. Zwischen Dewargefäß und Heizung kann noch ein wärmeisolierendes Rohr eingefügt werden, so daß das Temperaturgefälle zwischen Heizung und flüssiger Luft sich über eine möglichst lange Strecke verteilt. Läßt man nun von der Seite des mit Adsorbens gefüllten Schenkels ein Gasgemisch eintreten, so werden die einzelnen Bestandteile bereits bei verschiedenen Temperaturen an verschiedenen Stellen adsorbiert, so daß schon bei der Adsorption eine grobe Vortrennung erfolgt. Beim langsamen Senken tritt die feinere Trennung ein.

Die Adsorbensmenge in einem Rohr der oben angegebenen Größe ist für mikroanalytische Zwecke zu groß, da in diesem Fall die Adsorptionszonen zu kurz sind. Da ein engeres Rohr nicht mehr verwendbar ist, mischt man zweckmäßigerweise das Adsorptionsmittel gleichmäßig mit einer mehrfachen Menge an inaktivem Material.

Die Identifizierung, bzw. die Ermittlung der Zusammensetzung binärer Gemische erfolgt durch Messung der Wärmeleitfähigkeit. Nach dieser Methode ist schon bei der Makroanalyse mit viel geringeren Gasmengen auszukommen, als sie für Gaswaage oder Interferometer benötigt werden.

Nach der Makromethode erfolgt die Wärmeleitfähigkeitsmessung bei einem Druck von 10 bis 50 Torr. Unter diesen Umständen ist die Wärmeleitfähigkeit von Gasen nur mehr wenig druckabhängig. Dies ermöglicht eine große Genauigkeit der Ergebnisse. Wir haben nun versucht, in jenem Druckbereich zu arbeiten, in dem die Wärmeleitfähigkeit der Gase eine lineare Funktion des Druckes ist. Die Messungen müssen dann bei Drücken unter 10^{-1} Torr vorgenommen werden. Die dann für

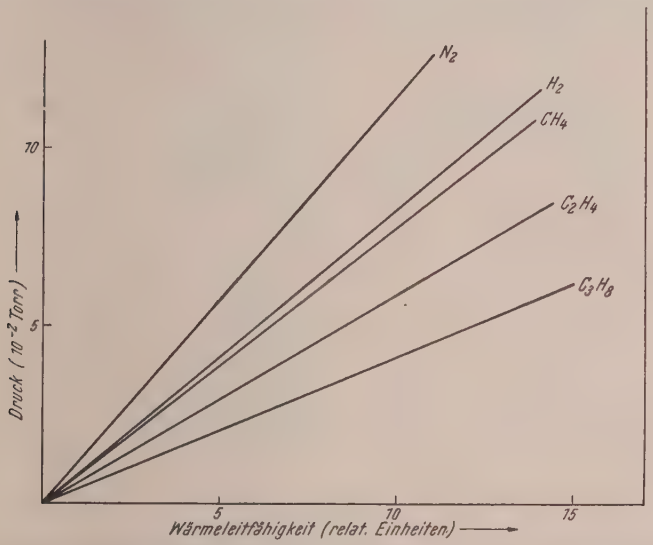


Abb. 1. Die Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase bei niederen Drücken als Funktion des Druckes.

eine Messung benötigten Gasmengen sind sehr klein, nämlich von der Größenordnung 10^{-3} bis 10^{-2} ml.

Ehe man Analysen durchführt, muß man mit den in Frage kommenden Gasen eine Eichung vornehmen.

Wie Abb. 1 zeigt, erhält man als Eichkurven Gerade, die durch den Nullpunkt gehen und bei verschiedenen Gasen verschiedene Neigungswinkel haben.

Auffallend ist die im Vergleich zu Wasserstoff hohe Wärmeleitfähigkeit der Kohlenwasserstoffe, wie sie nur bei Drücken unter 10^{-1} Torr zu beobachten ist. Eine Erklärung hierfür wird an anderer Stelle[4] zu geben versucht.

Da die Messung der Wärmeleitfähigkeit bei so niederen Drücken erfolgt, ist es nicht nötig, das Gas erst zu sammeln, sondern man kann es direkt nach der Desorption in die Meßapparatur eintreten lassen. Zur Absperrung dieser aus Wärmeleitfähigkeitszelle und McLeod-Mano-

meter bestehenden Apparatur müssen unbedingt Quecksilberventile verwendet werden, da auch die besten Hochvakuumhahnfette die Messung stören. Abb. 2 zeigt die von uns verwendete Analysenapparatur.

Das durch den Zweiweghahn a in die Barobürette b eintretende Gas wird in dieser abgemessen und tritt dann in das mit dem Adsorptionsmittel gefüllte U-Rohr c ein. Das desorbierende Gas gelangt in den zwischen den Quecksilberventilen d und e befindlichen Teil der Apparatur, in dem die Wärmeleitfähigkeit in der Zelle f und der Druck mittels des

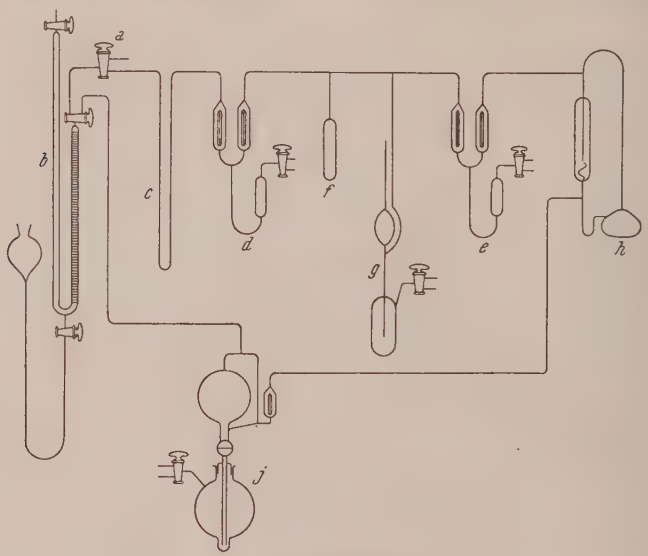


Abb. 2. Analysenapparatur.

McLeod-Manometers g gemessen wird. Mittels der Diffusionspumpe h und der Töplerpumpe j wird jede Fraktion wieder in die Bürette b gepumpt und dort abgemessen.

Solange ein reiner Bestandteil desorbiert, ist das Verhältnis w/p (w = Ablesung am Wärmeleitfähigkeitsinstrument, p = Druckmessung mit dem McLeod-Manometer) ein konstanter Wert, den man für jedes in Frage kommende Gas vorher ermittelt haben muß. Ändert sich das Verhältnis w/p, so erkennt man daran den Durchbruch des nächsten Gases. Ist der Übergang nicht sehr scharf, so kann man die Übergangsfraktion gesondert sammeln und aus dem Wert w/p ihre Zusammensetzung ermitteln, wobei hier ohne weiteres die Annahme gilt, daß sich die Wärmeleitfähigkeit proportional der Zusammensetzung ändert. Die Genauigkeit der Analyse hängt in erster Linie von der Genauigkeit der Bestimmung von Druck und Volumen der kleinen Gasmengen ab. Für

die Analyse werden im allgemeinen einige Zehntel-Milliliter bis 1 ml Gas benötigt, man kann aber auch mit viel kleineren Gasmengen auskommen. So gelang es uns z. B., Gasspuren zu untersuchen, die vom Hahnfett der Apparatur abgegeben wurden und deren Menge ungefähr 3 bis $4 \cdot 10^{-3}$ ml betrug.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß Stickstoff, Methan und andere leichte Gase, die bei anderen Methoden vorher abgetrennt werden müssen, in einem Arbeitsgang mitbestimmt werden können. Nur Wasserstoff, Helium und Neon kann man zu Beginn der Analyse, solange alle anderen Gase noch adsorbiert sind, abpumpen.

Tabelle 1. Ergebnisse der Analyse eines Gasgemisches von bekannter Zusammensetzung. Gasmenge: 1,05 ml.

	Gefunden %	Richtiger Wert %
Wasserstoff	13,1	13,7
Stickstoff	13,1	14,0
Methan	35,5	35,0
Äthylen	24,3	23,8
Propan	14,0	13,5

Herrn Prof. Dr. *A. Klemenc* danke ich für seine Unterstützung und für sein Interesse an der Arbeit.

Zusammenfassung.

Es wird eine Methode der Mikrogasanalyse nach dem Desorptionsverfahren für die gleichzeitige qualitative und quantitative Bestimmung beliebig vieler Komponenten beschrieben. Das bekannte Desorptionsverfahren im U-Rohr wurde etwas abgeändert und die Identifizierung bzw. Analyse binärer Gasfraktionen erfolgt durch Messung der Wärmeleitfähigkeit bei Drücken unter 10^{-1} Torr, so daß 10^{-3} bis 10^{-2} ml Gas für eine Messung genügen.

Summary.

A description is given of a method of micro gas analysis by the desorption method for the simultaneous qualitative and quantitative determination of any desired number of components. The usual desorption method in a U-tube was modified somewhat and the identification or analysis of binary gas fractions was accomplished through the measurement of the heat conductivity at pressures below 10^{-1} torr., so that 10^{-3} to 10^{-2} ml of gas suffices for a determination.

Résumé.

On décrit une méthode pour la micro-analyse des gaz d'après le procédé de désorption, à la fois, pour l'analyse qualitative et pour l'analyse quanti-

tative d'un nombre quelconque de composants. La méthode bien connue de désorption dans un tube en U a été quelque peu modifiée et l'identification de même que l'analyse de fractions gazeuses binaires se produit par la mesure de la conductibilité calorifique sous 10^{-1} Torr de sorte qu'il suffit de 10^{-3} à 10^{-2} ml de gaz pour une détermination.

Literatur.

[1] *K. Peters* und *K. Weil*, Z. physik. Chem. (A) **148**, 1 (1930); Z. angew. Chem. **43**, 608 (1930). *K. Peters* und *W. Lohmar*, Brennstoffchem. **18**, 41 (1937); Z. angew. Chem. **50**, 40 (1937).

[2] *A. Eucken* und *H. Knick*, Brennstoffchem. **17**, 241 (1936).

[3] *A. Klemenc*, Die Behandlung und Reindarstellung von Gasen. Springer-Verlag Wien. 1948. S. 108.

[4] *H. Wirth* und *A. Klemenc*, Monatsh. Chem. **83**, 879 (1952).

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Fa. A. Zankl Söhne, Graz-Gösting, Lack- und Farbenwerke.

Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. V.

Die indirekte Bestimmung von Silber und Halogenen.

Von

H. Flaschka.

(Eingelangt am 2. Juli 1952.)

Nickel läßt sich nach *Schwarzenbach*[1] mit Komplexon gegen Murexid titrieren. Selbst Mikrogramme können auf Bruchteile genau erfaßt werden (*Flaschka*[2]). Die hohe Schärfe des Nickel-Murexid-Umschlages ermöglichte es *Huditz* und *Flaschka*[3], eine nickelometrische Cyanbestimmung auszuarbeiten, die trotz des ungünstigen Umrechnungsfaktors (Ni : CN = 1 : 4) tadellose Ergebnisse erbrachte. Bei dem Endpunkt dieser Titration liegt das Salz $K_2\,[Ni(CN)_4]$ in Lösung vor. Versetzt man diese Lösung mit einem Ion oder sonst irgendeinem Stoff, der Cyan stärker bindet als Nickel, so wird dieses in Freiheit gesetzt und kann titriert werden. Auf dieser Basis lassen sich dann Stoffe komplexometrisch titrieren, auch wenn sie selbst nicht mit Komplexon reagieren.

Für die einwandfreie Durchführung der Bestimmung sind einige Bedingungen zu erfüllen, die allgemein im nachstehenden niedergelegt sind:

a) Die Reaktion muß rasch, quantitativ und stöchiometrisch verlaufen.

b) Die im Zuge der Umsetzung entstehenden Zwischen- oder Endprodukte dürfen nicht zu unlöslichen Niederschlägen führen oder sonstwie störend auf die Titration wirken.

c) Das vorgelegte Nickeltetracyanid muß streng stöchiometrisch zusammengesetzt sein.

In der vorliegenden Arbeit soll über die komplexometrische Titration des Silbers berichtet werden. Da die Titration des freigemachten Nickels in ammoniakalischem Medium vor sich geht, kann auch eine ammoniakalische Lösung von Silberchlorid oder Bromid verwendet werden oder aber es kann Silberjodid in ammoniakalischer Nickeltetracyanidlösung

aufgelöst werden. Somit sind auch die Halogene indirekt komplexometrisch bestimmbar.

Nun stehen zwar sowohl für Silber als auch für die Halogene eine ganze Reihe von wohlbekannten und exakten, direkten Titrationsmethoden zur Verfügung, bei Anwesenheit gewisser Lösungspartner versagen sie jedoch, so daß dann eine Halogensilberfällung und Wägung nicht zu vermeiden ist. In solchen Fällen wird man von der neuen Methode vorteilhaft Gebrauch machen können. Dies ist z. B. der Fall bei der Halogenbestimmung im Anschluß nach einem Carius- oder Peroxydaufschluß.

Die Bruttogleichung für die Silberreaktion, wie sie der Titrationsberechnung zugrunde liegt, lautet:

$$[Ni(CN)_4]'' + 2\ Ag^{\cdot} \rightarrow 2[Ag(CN)_2]' + Ni^{\cdot\cdot}.$$

Danach kommt auf zwei Mole Silbersalz ein Grammatom frei gewordenes Nickel, was infolge des hohen Atomgewichtes von Silber zu einem ungünstigen Umrechnungsfaktor führt. Aber der Murexidumschlag ist so scharf, daß dieser Nachteil wieder wettgemacht wird. Man muß nur beachten, daß das Nickelkomplexonat ein „robuster" Komplex ist und sich langsam bildet. Daher ist gegen Ende der Titration die Maßlösung nur allmählich zuzugeben.

Bei dem Ablauf der Reaktion sind die obigen Bedingungen a) und b) erfüllt, wenn man die Umsetzung in stark ammoniakalischer Lösung vor sich gehen läßt. Zur Titration selbst verdünnt man die Lösung, was auch wegen der (allerdings nicht starken) Eigenfarbe des überschüssigen Nickeltetracyanides vorteilhaft ist.

Die Herstellung eines einwandfreien Nickelcyankomplexes bereitete anfangs die größten Schwierigkeiten. In der uns zugänglichen Literatur war keine geeignete Darstellungsvorschrift zu finden. Man kann zwar so vorgehen, daß vor jeder Silber- bzw. Halogenbestimmung eine Cyanidlösung mit Nickel exakt austitriert wird (oder umgekehrt), aber dies stellt bei Serienbestimmungen eine zu große Belastung dar. Die Herstellung eines stöchiometrisch einwandfreien Salzes wird im folgenden Abschnitt mitgeteilt.

Experimenteller Teil.

Reagenzien:

a) *m/100 Komplexon III*: 3,721 g Komplexon III (Dinatriumsalz der Äthylendiamintetraessigsäure) werden zu 1 l gelöst. Verdünntere Lösungen sind aus dieser Stammlösung zu erhalten.

b) *Ammoniak*, 3-n.

c) *Indikator*. Murexid wird mit Natriumchlorid p. a., trocken, im Verhältnis 1 : 300 innigst verrieben.

Bezüglich Herstellung und Aufbewahrung von Lösungen und Reagenzien vergleiche die erste Mitteilung[2].

d) *Kaliumnickelcyanid.* Darstellung: 25 g $NiSO_4 \cdot 7\,H_2O$ werden in 50 ml Wasser gelöst. Unter Rühren trägt man nach und nach 25 g Kaliumcyanid ein. Es bildet sich eine honiggelbe Flüssigkeit und ein weißer Bodensatz (Kaliumsulfat). Zu der Flüssigkeit gibt man unter Rühren portionsweise 100 ml 95%igen Alkohol (vergällt) zu. Hierdurch scheidet sich nahezu alles Kaliumsulfat ab, das abgesaugt wird. Man wäscht zweimal mit 2 ml Alkohol nach und dampft das Filtrat bei zirka 70° C ein. Hierbei leistet ein Infrarotstrahler sehr gute Dienste. Wenn sich Kristalle abzuscheiden beginnen, ist mehrmals gut durchzurühren. Sobald der Kristallbrei steif geworden ist (ohne jedoch völlig einzutrocknen), läßt man abkühlen und gibt unter Rühren 50 ml Alkohol zu. Der reichliche Niederschlag wird abgesaugt und zweimal mit 5 ml Alkohol gewaschen. Die feinen gelben Nadeln werden nun in dünner Schicht aufgebreitet und 2 bis 3 Tage vor Staub geschützt frei stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist das überschüssige Kaliumcyanid in Karbonat verwandelt und das Präparat bereit zum Gebrauch. Es enthält nur ganz wenig Sulfat, was aber bei der Bestimmung von Silber usw. nicht stört. Seine Prüfung kann wie folgt vorgenommen werden:

Zweimal je 100 mg werden in 10 ml Wasser gelöst und mit 0,5 ml Ammoniak versetzt. Auf Zugabe von etwas Indiktorpulver muß eine Rotfärbung entstehen. Die eine Probe versetzt man mit 1 Tropfen m/100 Nickel- oder Silbersalzlösung, worauf eine Farbänderung nach Gelb erfolgen muß. In die zweite Probe gibt man etwas Komplexon, was eine Änderung nach Tiefviolett bewirken muß.

Für die Silber- bzw. Halogenbestimmung gilt nachstehende *Arbeitsvorschrift*:

Eine wäßrige Lösung von Nickeltetracyanid wird mit einigen Tropfen Ammoniak und soviel Indikator versetzt, daß eine leichte Rotfärbung entsteht. Es soll möglichst wenig Indikator genommen werden. Eine eventuelle Korrektur der Lösung bei Nichtbesitz eines einwandfreien Salzes muß nun vorgenommen werden. Dann läßt man die Silbersalzlösung oder ammoniakalische Auflösung von Silberchlorid oder -bromid zufließen, worauf der Indikator nach Gelb umschlägt. Nun verdünnt man auf 50 bis 100 ml, wobei der Gehalt an Ammoniak etwa 1% betragen soll. Anschließend titriert man mit m/100 bzw. m/1000 Komplexon bis zum Umschlag nach Violett. Gegen Ende der Titration ist nach jeweiliger Zugabe von Maßlösung gut umzuschütteln und einige Sekunden zu warten. Das Violett geht wieder auf Orange zurück. Man titriert, bis die violette Farbe bestehen bleibt. 1 ml m/100 Lösung entspricht 2,1576 mg Ag bzw. 0,70914 mg Cl.

Aus einer Vielzahl von Bestimmungen sind in Tabelle 1 einige Resultate herausgegriffen. Ausgegangen wurde hierbei von einer ammoniakalischen Auflösung einer Silberchlorideinwaage, die mit Wasser auf ein definiertes

Volumen gebracht worden war. In der Tabelle sind die errechneten und gefundenen Werte für Silber und Chlor einander gegenübergestellt. Ein Vergleich der ebenfalls angeführten Sollverbrauche mit den Effektivwerten zeigt, daß die Fehler durch unvermeidliche Ungenauigkeiten bei der Endpunktserkennung, Bürettenablesung usw. verursacht werden. Sie wirken sich beim Silber (absolut gesehen) wegen des höheren Äquivalentgewichtes stärker aus.

Tabelle 1.

mg Ag		$\Delta\gamma$	mg Cl		$\Delta\gamma$	ml m/100 Komplexon		
gegeben	gefunden		gegeben	gefunden		berechnet	verbraucht	Δ ml
0,881	0,880	— 1	0,289	0,289	0	0,408	0,407	— 0,001
	0,880	— 1		0,289	0		0,407	— 0,001
1,761	1,781	20	0,579	0,585	6	0,816	0,825	0,009
	1,749	— 12		0,574	— 5		0,809	— 0,007
	1,770	9		0,582	3		0,820	0,004
4,403	4,397	— 6	0,447	1,445	— 2	2,042	2,039	— 0,003
	4,410	7		1,449	2		2,044	0,002
8,806	8,755	— 51	2,894	2,877	— 17	4,081	4,057	— 0,024
	8,799	— 7		2,891	— 3		4,078	— 0,003
	8,799	— 7		2,891	— 3		4,078	— 0,003

Bestimmungen über Halogensilberabscheidungen wurden an einer Natriumchloridlösung bekannten Gehaltes ausgeführt. Das Chlorid wurde wie üblich in salpetersaurer Lösung gefällt, filtriert und gewaschen. Der Niederschlag wurde mit ammoniakalischer Nickeltetracyanidlösung vom Filter gelöst, im Fällungsgefäß aufgefangen und darin titriert. (Ergebnisse in Tabelle 2.) Auch an Silberlösungen wurden Bestimmungen durchgeführt. Die Fehlergrenzen sind die gleichen wie in Tabelle 1, so daß von der Anführung der Resultate Abstand genommen werden kann.

Tabelle 2.

mg Cl		$\Delta\gamma$	ml m/100 Komplexon		
gegeben	gefunden		berechnet	verbraucht	Δ ml
0,126	0,126	0	0,229	0,229	0,000
0,321	0,321	0	0,453	0,452	— 0,001
0,521	0,522	1	0,735	0,736	0,001
0,695	0,687	— 8	0,979	0,969	— 0,010
0,868	0,865	— 3	1,224	1,221	— 0,003

Das hier am Silber erprobte Prinzip indirekter komplexometrischer Titrationen über Umsetzung mit Nickeltetracyanid wird sich sicherlich

auch noch für weitere Bestimmungen heranziehen lassen. So wird ähnlich dem Silber auch das Quecksilber reagieren. Eine Kaliumbestimmung über Kalium-Silber-Kobaltinitrit sollte möglich sein. Die von *Romijn*[4] in Vorschlag gebrachte Umsetzung von Formaldehyd mit Cyan zu Glykolsäurenitril müßte eine Formalintitration ermöglichen, die durch andere Aldehyde, Alkohole usw. nicht gestört wird, gegenüber der von *Schulek*[5] gegebenen Ausführungsform aber den Vorteil nur einer Maßlösung hätte. Über diese angedeuteten Probleme sowie einige weitere sind Untersuchungen im Gange bzw. geplant.

Zusammenfassung.

Bei der Umsetzung von Silbersalzlösungen mit ammoniakalischer Nickeltetracyanidlösung wird dem Nickelkomplex Cyan entrissen. Das in Freiheit gesetzte Nickel wird mit Komplexon gegen Murexid titriert. Auf dieser Basis können außer Silber auch die Halogene nach der Fällung als Halogensilber titriert werden. Die Titration eignet sich für jene Fälle, in denen eine direkte Silber- bzw. Halogenbestimmung durch störende Lösungspartner erschwert wird und bisher im allgemeinen nur der gravimetrische Weg offen stand. Auf die mögliche Anwendung dieses Prinzips bei anderen Stoffen, die mit Cyan in Gegenwart von Nickel reagieren, wird hingewiesen. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung zwischen gefundenen und berechneten Werten.

Summary.

When solutions of silver salts react with ammoniacal nickel tetracyanide solution, cyanide is released from the nickel complex. The nickel which is thus set free is titrated with complexon in the presence of murexide. On this basis, in addition to silver, the halogens can also be titrated after being precipitated as silver halide. The titration is suitable for those cases in which a direct determination of silver or halogen is impeded by interfering cosolutes, and hence only the gravimetric method was formely available in general. With respect to the possible application of this principle to other materials, which react with cyanide in the presence of nickel, check analyses for amounts of silver between 0.5 and 2.6 mg and quantities of chlorine between 0.16 and 0.9 mg show good agreement between the found and calculated values.

Résumé.

Par double décomposition entre une solution de sel d'argent et une solution ammoniacale de nickel-tétracyanure, le cyanogène est libéré du complexe de nickel et le nickel ainsi déposé peut être dosé volumétriquement avec le complexon et la murexide comme indicateur. Sur cette base, on a pu doser outre l'argent, les halogènes après précipitation en halogénure d'argent. Le dosage convient dans tous les cas où un dosage direct d'argent ou d'halogène était rendu difficile par interférence des autres substances dans la solution et qui jusqu'ici, ne pouvait se traiter en général que par voie gravimétrique. On indique les applications possibles de ce principe pour

d'autres substances qui réagissent avec le cyanogène en présence de nickel. Des analyses de contrôle pour des quantités d'argent comprises entre 0,5 et 2,6 mg et pour des quantités de chlore allant de 0,16 à 0,9 mg indiquent une bonne concordance entre les valeurs trouvées et les valeurs calculées.

Literatur.

[1] *G. Schwarzenbach*, Druckschrift der Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz.
[2] *H. Flaschka*, Mikrochem. **39**, 38 (1952).
[3] *F. Huditz* und *H. Flaschka*, Z. analyt. Chem. **136**, 185 (1952).
[4] *G. Romijn*, Z. analyt. Chem. **36**, 18 (1897).
[5] *E. Schulek*, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 732 (1925).

School of Medicine, Division of Biochemistry, University of California, Berkeley (Cal.).

Eine Auswaschpipette für Mikroliter-Mengen.

Von

W. Schöniger*.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 8. Juli 1952.)

Für das genaue Abmessen kleinster Flüssigkeitsmengen wurden zuerst von *Kirk* und *Craig*[1] Pipetten beschrieben, die später von *Sisco, Cunningham* und *Kirk*[2] modifiziert wurden, um bei einfacherer Konstruktion die Bedienung zu erleichtern. Solange es sich um das Dosieren wässeriger Lösungen handelt, arbeiten diese Pipetten hinreichend genau, so daß man in vielen Fällen auf das Nachwaschen der Pipette verzichten kann. Eine vollkommene Entleerung wird ferner erleichtert, wenn man das Innere der Pipette mit einem wasserabstoßenden Mittel, z. B. „Desicote"** behandelt. Werden jedoch organische Lösungsmittel verwendet, so wird in der Pipette soviel von der Lösung zurückgehalten, daß es unumgänglich nötig ist, die Pipette auszuspülen. Um dieses Auswaschen zu erleichtern und gleichzeitig zu gewährleisten, daß stets die gleiche Menge Spülflüssigkeit verwendet wird — was bei Titrationen wegen des Leerwertes wichtig sein kann — wurde folgende Abänderung entwickelt.

Eine Kapillarpipette der üblichen Konstruktion wird, wie die Abb. 1a zeigt, so abgeändert, daß ungefähr 20 mm hinter der Eichmarke ein besonderer Ansatz angebracht wird. Ein Glasrohr von gleichem äußeren Durchmesser wie die Kapillare ist am Ende konisch verjüngt und dient zum Einsetzen der Pipette in die übliche Ansaugvorrichtung (Injektionsspritze). Ungefähr 10 bis 15 mm hinter der Verbindungsstelle dieses Glasrohres mit der Kapillare ist ein seitlicher Ansatz angebracht, der bis zu 200 λ (Mikroliter) Flüssigkeit faßt. Die Kapillare geht anderseits in

* Ständige Anschrift: Medizinisch-chemisches Institut und Pregl-Laboratorium der Universität Graz.

** Siehe Mikrochem. **39**, 319 (1952).

ein feines Glasröhrchen über, dessen innerer Durchmesser dem der Kapillare gleicht. Dieses Röhrchen ist rechtwinklig abgebogen und reicht bis zum Boden des seitlichen Ansatzes. Eine zweite Ausführungsform dieser Auswaschpipette ist in Abb. 1b gezeigt. Der seitliche Ansatz ist hier mit einem kleinen Innenschliff versehen, in den ein kleines Kölbchen eingesetzt werden kann. Es ist darauf zu achten, daß die hier angegebene Schliffanordnung verwendet wird, da nur so eine Verunreinigung der Waschflüssigkeit mit dem Schliffdichtungsmittel vermieden wird.

Man verwendet die Pipette auf folgende Weise: Zunächst wird, wenn man die in Abb. 1a gezeigte Anordnung verwendet, mittels einer zweiten Pipette vom oberen Ende her die gewünschte Menge Waschflüssigkeit eingebracht. Dabei ist darauf zu achten, daß der seitliche Ansatz nach

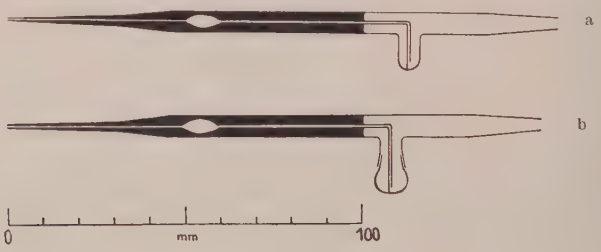


Abb. 1.

oben zeigt, also von Flüssigkeit frei bleibt, die sich an der Ansatzstelle der Kapillare sammelt. Man setzt nun die Pipette in die Ansaugvorrichtung ein und saugt die gewünschte Menge Lösung an. Das Volumen wird in der üblichen Weise genau eingestellt und die Pipette langsam in das gewünschte Gefäß entleert; der seitliche Ansatz muß dabei nach oben zeigen. Man dreht nun die Pipette, so daß die Waschflüssigkeit in den Ansatz fließt (diese Stellung ist in der Abbildung gezeigt). Sie wird dann durch Betätigung der Spritze durch die Pipette gedrückt, die auf diese Weise ausgewaschen wird.

Verwendet man die in Abb. 1b gezeigte Vorrichtung, so füllt man, nachdem die Pipette entleert wurde, die gewünschte Menge Waschflüssigkeit in das seitlich angebrachte Kölbchen ein bzw. tauscht das leere Kölbchen gegen ein mit der erforderlichen Menge Spülflüssigkeit gefülltes aus.

Herrn Prof. Dr. *P. L. Kirk* sei auch an dieser Stelle für die in seinem Institute gebotene Gastfreundschaft ergebenst gedankt.

Zusammenfassung.

Es wird eine Auswaschpipette für kleine Flüssigkeitsmengen beschrieben, mit deren Hilfe das Volumen der Auswaschflüssigkeit konstant gehalten werden kann.

Summary.

A description is given of a small wash out pipette, with whose aid the volume of the wash liquid can be held constant.

Résumé.

On décrit une pipette pour petites quantités des liquides à l'aide de laquelle le volume du liquide de lavage peut être maintenu constant.

Literatur.

[1] *P. L. Kirk* und *R. Craig*, J. Lab. Clin. Med. **18**, 81 (1932).
[2] *R. C. Sisco, B. Cunningham* und *P. L. Kirk*, J. Biol. Chem. **139**, 1 (1941).

Fordham University, New York 58, N. Y.

Microdetermination of Carbon in Compounds Containing Alkali Metals.

By

Aleksey A. Sirotenko.

(Received May 26, 1952.)

It is generally known that the combustion of organic compounds containing alkali metals leads to the formation of stable alkali carbonates with the result that some of the carbon does not reach the absorption tube.

Customarily the carbon dioxide is displaced from the residue of the combustion by treating the sample in the boat with 5 to 8 times its weight of potassium dichromate or vanadium pentoxide[1].

It was noticed however that the addition of these agents is not necessary if the organic compound contains, together with the alkali metal, an equivalent amount or more of sulfur. The residue in the boat consists in such instances of alkali sulfate. The carbon dioxide is displaced by the sulfur trioxide formed during combustion.

This observation has suggested that potassium persulfate can be used instead of potassium dichromate or vanadium pentoxide. The potassium persulfate decomposes on heating according to the following general equation:

$$2\,K_2S_2O_8 \rightarrow 2\,K_2SO_4 + 2\,SO_3 + O_2.$$

Thus persulfate can supply the sulfur trioxide necessary for the displacement of the carbon dioxide in addition to the desirable oxidizing action. The following table of carbon determinations demonstrates the efficiency of the persulfate.

Compound	Per Cent Carbon Found				Theory
	No Additive	Additive Added			
		$K_2Cr_2O_7$	V_2O_5	$K_2S_2O_8$	
Li_2CO_3	—	16.18	16.31	16.33	16.26
Na_2CO_3	—	11.19	11.35	11.26	11.33
K_2CO_3	—	8.55	8.63	8.72	8.69
$KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$	13.32	17.12	17.10	17.07	17.02

The vanadium pentoxide had been ignited for 10 minutes over a Bunsen flame. The dichromate and the persulfate had been dried at 40° C. All three were kept for use in vials with ground-in glass stoppers. The vanadium pentoxide is least inclined to creep over the side of the boat. Consequently its use aids in maintaining the cleanliness of the inside of the combustion tube.

Zusammenfassung.

Wenn organische Verbindungen außer Alkalimetallen auch noch eine zumindest äquivalente Menge Schwefel enthalten, so besteht der Verbrennungsrückstand aus Alkalisulfat. Auf Grund dieser Beobachtung wird darauf hingewiesen, daß sich außer Kaliumdichromat und Vanadiumpentoxyd auch Kaliumpersulfat als oxydierender Zusatz zur organischen Substanz für die Verdrängung des Kohlendioxyds aus der Asche eignet.

Résumé.

Quand des composés organiques, outre les métaux alcalins contiennent encore une quantité au moins équivalente de soufre, le résidu de la combustion apparaît sous la forme de sulfate alcalin. Sur la base de cette observation, on a montré, qu'à côté du bichromate de potassium et de l'anhydride vanadique, le persulfate de potassium convenait comme oxydant de la substance organique et pour débarrasser les cendres de l'anhydride carbonique.

Reference.

[1] *F. Pregl*, Quantitative Organische Mikroanalyse, 6. Aufl., neubearbeitet von Dr. *H. Roth*, Springer-Verlag Wien. 1949. p. 69.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

Beitrag zur kolorimetrischen Bestimmung von Sulfidionen.

Von

E. Treiber, H. Koren und **W. Gierlinger.**

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Juli 1952.)

Zur quantitativen Schnellbestimmung chemischer Stoffe eignen sich bekanntlich besonders spektralkolorimetrische Methoden, die bei Verwendung geeigneter Apparate — je nach dem Grad der Automatisierung — in kurzer Zeit recht genaue Werte ergeben. Je höhere Anforderungen an die Genauigkeit oder an die untere Erfaßbarkeitsgrenze gestellt werden, um so rigoroser werden allerdings auch die Forderungen, die an das Spektralkolorimeter bzw. -photometer selbst zu stellen sind. Zwecks Erzielung einer großen Genauigkeit ist besonders auf die Konstanz der Betriebsspannungen und auf eine geeignete Dehnung des Anzeigebereiches Wert zu legen, zwei Faktoren, denen — wie vor kurzem gezeigt werden konnte — auch mit relativ einfachen Maßnahmen schon weitestgehend Rechnung getragen werden kann[1,2].

In vorliegender Arbeit sollen im wesentlichen die bisherigen kolorimetrischen Methoden hinsichtlich der Möglichkeit einer Mikrobestimmung von Sulfidionen (Schwefelwasserstoff und Alkalisulfide) näher überprüft werden, besonders in Hinblick auf die Verwendung in halb- oder vollautomatisch registrierenden Gasanalysatoren.

Um den optimalen Spektralbereich für die objektive Kolorimetrierung kennen zu lernen, wurde besonderer Wert auf die Ermittlung der Absorptionskurven gelegt.

Die in der Literatur bekanntgegebenen Methoden möchten wir in zwei Kategorien teilen, und zwar in die der eigentlichen Farbreaktionen und in jene der Bildung kolloidaler, gefärbter Metallsulfide; ferner wollen wir differenzieren zwischen „farblosen“ und „farbigen“ Reagenzien.

Farbreaktionen:

Unter den farblosen Sulfidreagenzien, die eine „echte" (?) Farbreaktion ergeben, finden wir in der Literatur lediglich ein Ammoniummolybdatreagens beschrieben. *Stackhouse*[3] teilt hierfür in einer Beschreibung eines Schwefelwasserstoffschreibers für Gasanstalten folgende Zusammensetzung mit:

2 Gewichts-% $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. $4\,H_2O$, 1 Gewichts-% Ammoniumsulfat und 0,01 Volum-% Schwefelsäure (94%ig) in dest. Wasser.

Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff nimmt das Reagens über Gelbgrün einen blaugrünen Farbton an, der nach zirka einer Stunde die größte Farbtiefe erreichen und über mehrere Stunden bestehen bleiben soll. *Wenger* und Mitarbeiter[4] benützen analog eine 5%ige Ammoniummolybdatlösung.

Bei der Reaktion entstehen möglicherweise die zwischen MoO_2 und MoO_3 liegenden Oxyde des „olivgrünen" Typus sowie jene des „blauen Typus" (vornehmlich Mo_3O_8), die durch teilweise Aufoxydation zu einem gewissen Prozentsatz in „grüne Oxyde" übergehen. Auf alle Fälle entsteht ein Gemisch aus den verschiedensten Oxydationsstufen (man beachte auch die Absorptionskurve 2 in Abb. 2), woraus sich sowohl die von uns festgestellte Empfindlichkeit gegenüber unterschiedlichen Reinheitsgraden der Chemikalien, pH-Wertänderungen usw. als auch die schlechte zeitliche Konstanz erklären läßt.

Kleinert und *Treiber** versuchten daher, nur zur stabileren blauen Oxydationsstufe (vermutlich Mo_3O_8 bzw. $Mo_{20}O_{41}$. $21\,H_2O$) zu gelangen und verwandten ein Reagens folgender Zusammensetzung:

20 g $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$. $4\,H_2O$, 10 g Kaliumdihydrogenphosphat, 3,5 g Natriumsulfit, 30 ml konz. Phosphorsäure (in dieser Reihenfolge nacheinander in Wasser gelöst und auf 1000 ml aufgefüllt).

Die zeitliche Konstanz (nach zehn Minuten) ist gut, die Empfindlichkeit für Mikrobestimmungen ausreichend (optimales Spektralgebiet für die Messung: 800 bis 900 mμ; Abb. 2, Kurve 1).

Alle übrigen bekannt gewordenen Farbreaktionen spielen sich in mehr oder minder stark gefärbten Reagenzien ab (Absorptionskurven s. Abb. 1), wobei der günstigste Fall offenbar dann gegeben ist, wenn die neue, durch Sulfidion entstehende Bande im Gebiet praktisch fehlender oder schwächster Absorption (Minimum) auftritt.

Bekannt aus der qualitativen Analyse ist der Nachweis mit Nitroprussidnatrium, eine Reaktion, die von *Smirnow*[5] sowie *Bell* und *Hall*[6] zur halbquantitativen Bestimmung vorgeschlagen wurde. Ein Versuch mit dem Reagens von *Bell*[6] (0,5 g $Na_2[Fe(CN)_5NO]$. $2\,H_2O$, 3,7 g Na_2CO_3, 1,9 g $NaHCO_3$ in 1000 ml Wasser) zeigte sowohl die nicht überragende Empfindlichkeit der Reaktion als auch die außerordentliche Unbeständigkeit der Färbung. (In Kurve 3 der Abb. 2 wurde versucht, den Absorptionsverlauf des gebildeten rotvioletten Farbstoffes festzuhalten; die Werte sind unsicher!)

* Unveröffentlichte Versuche.

Von *E. Fischer*[7] wurde die außerordentlich empfindliche Methylenblaumethode empfohlen (vgl. Kurve 4 in Abb. 2; Schwerpunkt der Absorption in Übereinstimmung mit Angaben von *Kalandek*[8]).

Ssusslowa[9] gibt für das *Karo-Fischer*-Reagens folgende Zusammensetzung an: 100 ml 1%ige wäßrige Lösung von Dimethyl-p-Phenylendiamin (DPD),

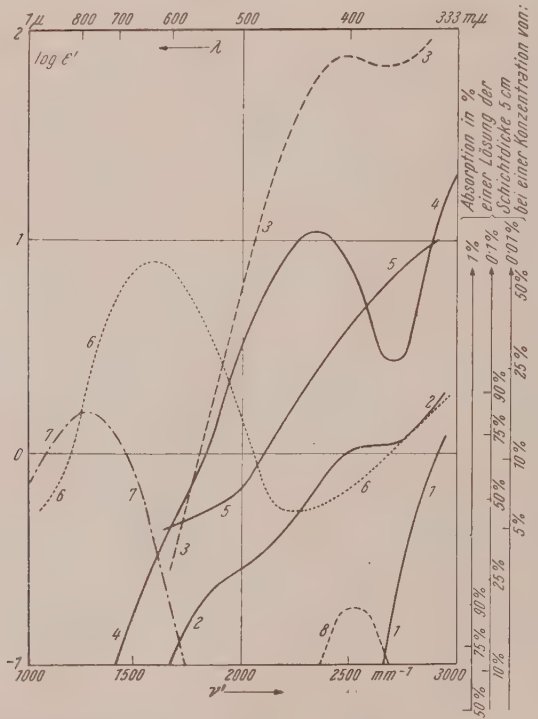


Abb. 1. Absorptionsverlauf der reinen Reagenzien; ε' bezieht sich auf 1 g der absorbierenden Substanz in 100-ml Lösung.
Kurve *1* Ammoniummolybdatreagens, *2* Nitroprussidnatrium (Reagens nach *Hall*), *3* Kakothelin in 1%iger Essigsäure, *4* Palladiumchlorid in 0,01-n HCl ($PdCl_4^{--}$), *5* Palladiumchlorid-Triäthanolamin-Reagens, *6* Glykokollkupferlösung, *7* Kupferacetatglycerinreagens, *8* Nickelglycerinreagens

360 ml Salzsäure 1 : 1 und 100 ml 1%ige Eisen(III)chloridlösung. *Scroggie* und *Allen* lösen 0,3 g DPD in 100 ml 6-n Salzsäure und 1 g $FeCl_3 . 6\,H_2O$ in 100 ml 1,5-n Salzsäure. Das Gemisch beider wird auf 3 l aufgefüllt. *Roth*[10] schließlich nennt folgende Zusammensetzung: 1 g DPD (Sulfat oder Hydrochlorid) werden in 100 ml Wasser aufgeschlemmt und unter Kühlung mit 400 ml konz. Schwefelsäure versetzt, worauf man auf 2 l verdünnt. Dazu kommen 200 ml einer Lösung, enthaltend 25 g $Fe(NH_4)(SO_4)_2 . 12\,H_2O$ und 5 ml Schwefelsäure.

Reines, frisches DPD bzw. dessen Sulfat lösen sich in Wasser mit schwach brauner Farbe. Die durch Eisen(III)chlorid hervorgerufene Rotfärbung

unterbleibt bei Gegenwart von viel Salzsäure[11]. Die meisten Handelspräparate sind jedoch durch Einfluß von Licht und Luft dunkel gefärbt, wodurch den Lösungen eine lebhaftere orangerote Färbung erteilt wird, die auch durch Salzsäure wenig beeinflußbar ist (Absorptionsmaximum $\sim$ 503 mμ). Dieser Umstand beeinträchtigt unter Umständen auch die Empfindlichkeit des Nachweises. Im übrigen sei noch erwähnt, daß bei der *Karo-Fischer*schen Reaktion der theoretische Extinktionswert (Abb. 2, Kurve 4) nicht erreicht wird, zum Teil wahrscheinlich durch die gleichzeitige Bildung von Methylenrot.

Als eine Abart der *Fischer*schen Methode kann der Nachweis von *Kuhlberg*[12] mit einer Jodverbindung des Methylenblaus sowie der Nachweis von *Wright* und Mitarbeitern[13] mit Bindschedlers Grün angesprochen werden.

Als letzte Methode sei die Kakothelinreaktion nach *Rosenthaler*[14] angeführt. 0,01% Kakothelin in 1% Essigsäure — eine gelbe Lösung — erleidet, vorzugsweise in der Wärme, eine Farbänderung nach Lila; der Schwerpunkt der neuen Bande liegt bei $\sim$ 515 mμ (Abb. 1, Kurve 3 bzw. Abb. 2, Kurve 5).

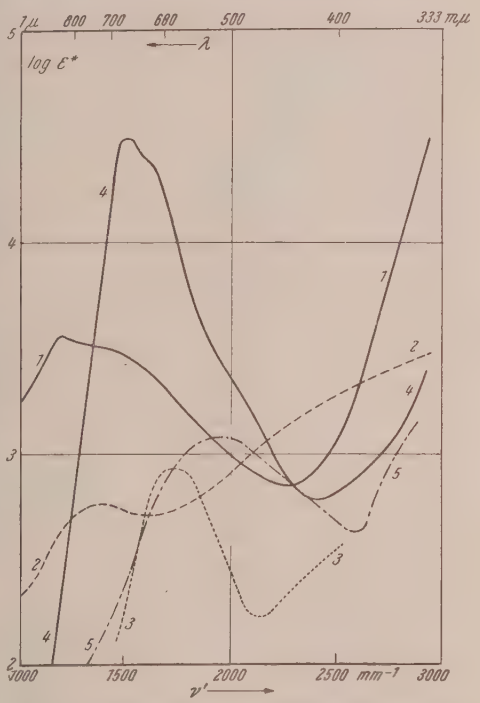


Abb. 2. Absorptionsverlauf der gebildeten Farbstoffe; ε^* bezieht sich auf 1 Mol H_2S im Liter. Kurve *1* Molybdänoxyde (?) („blauer Typ")' *2* Molybdänoxyde (?), Reagens nach *Stackhouse*, *3* Farbreaktion mit Nitroprussidnatrium (Werte sehr unsicher!), *4* Methylenblau in verdünnter Schwefelsäure, *5* Reduktionsprodukt des Kakothelins.

Metallsulfidsole.

Schon vom qualitativen Schwefelwasserstoffnachweis her ist die besondere Empfindlichkeit vieler Metallsulfidbildungen (Bleiacetatpapier, Silberblech, Cadmiumacetat auf Gewebe *(Doldi)*, Silbercyanid auf Aluminiumoxyd *(Littlefield)* usw.) bekannt. Ferner neigen viele Metalle bekanntlich unter geeigneten Bedingungen dazu, kolloidale Sulfide zu bilden und es ist daher naheliegend, die Färbung dieser Sole zu photometrischen Schwefelbestimmungen heranzuziehen.

Wenn wir von den mehrfach in der Literatur beschriebenen automatischen Bleiacetatpapieranalysatoren absehen (unseres Wissens erstmals von *Kraus*[15] vorgeschlagen und z. B. besonders von *Reece*[16] verbessert), so wurde auch eine photometrische Sulfidbestimmung als

Kolloidsol schon öfter vorgeschlagen[16a]. So bestimmt *Wiley*[17] Schwefelwasserstoff mit Kaliumplumbatlösung und *Luke*[18] sowie *Winkler*[19] messen analog die Extinktion von Bleisulfid (*Luke*: aus Bleicitrat und Ammoniumsulfid unmittelbar nach der Bleisulfidbildung bei 370 mμ). *Field* und *Oldach*[20] verwenden Wismuthsulfid und *Ploum*[21] untersucht sehr eingehend die photometrische Ausmeßbarkeit von Silbersulfidsolen. *Kastner*[22] schließlich schlägt das sehr stabile Kupfersulfidsol zur Messung vor und *Fischer*[23] letztlich die Sulfide von Ag, Cu, Bi, Sb, Sn u. dgl.

Wie eingangs betont, neigen viele Metallionen freiwillig dazu, kolloide Sulfide zu bilden. So gibt Schwefelwasserstoff in einer Brechweinsteinlösung ($< 0{,}5\%$) ein gelbes Antimonsulfidsol, das durch geringe Mengen Weinsäure sowie durch Chloralhydrat oder Salicylsäure nicht gefällt wird[24]. Ähnlich verhalten sich nach *Lottermoser*[25] Lösungen von Glykokollkupfer, ferner Lösungen von 0,06% $Ni(NO_3)_2 \cdot 6\ H_2O$ in Gegenwart von Glycerin *(Müller)*, Silbernitratlösungen ($c < 0{,}05$-m; *Treiber*), Arsentrioxyd in Kaliumtartrat *(Picton)* sowie die Cyankomplexe von Cd, Cu und Ag *(Vanino)*. Meist ist es jedoch notwendig oder empfehlenswert, zusätzlich Schutzkolloide zuzusetzen. In der sehr eingehenden und bereits erwähnten Arbeit von *Ploum*[21] über die photometrische Ausmessung von Silbersulfidsolen wird Gelatine *(Mercks* Hilfsmittel für die Mikroskopie; 0,02 bis 0,05%) verwendet*; auch *Meldrum* setzt Gelatine zu Lösungen von weniger als 0,015% Cadmiumsulfat zu. *Kastner*[22] sowie *Kuhn* und *Pirsch*[26] empfehlen Gummi arabicum (*Merck* DAB 6); ersterer als Zusatz zu Kupfersulfatlösungen, letztere zu Wismutnitrat-Mannitlösungen ($\sim 1\%$ $Bi(NO_3)_3 \cdot 5\ H_2O$, 0,5% Mannit, 0,5% Gummi; stabil durch mehrere Monate). Von uns wurden schließlich noch brauchbare Ergebnisse mit gereinigter Tylose** im alkalischen Milieu (Kaliumplumbatlösung, Lösungen von Palladiumchlorür-Triäthanolamin) erzielt. Ferner wurden Versuche mit Poly-N-Vinylpyrrolidon („Kollidon", Bayer, Elberfeld) als Schutzkolloid durchgeführt.

Unter oben skizzierten Bedingungen, größtenteils unter Zusatz von Gummi arabicum (*Merck*, DAB 6) als Schutzkolloid, wurden die Absorptionsspektra der erhaltenen Metallsulfidsole von Cu, Ag, Cd, Hg I, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Ni und Pd aufgenommen. In Abb. 3 sind für einige Sole die dekadischen Absorptionskoeffizienten ε* (bezogen auf 1 Mol Sulfidion im Liter!), aufgetragen gegen die reziproke Wellenlänge ν', graphisch dargestellt.

---

* Gelatine hat eine besonders hohe Schutzwirkung (!) (auch im Vergleich zu Gummi arabicum), jedoch ist hier die Qualität von ganz ausschlaggebender Rolle (vgl. *Juza* und *Langheim*[16a], die Gelatine Nr. 3028 der deutschen Gelatinefabrik Schweinfurt sowie eine Spezialgelatine der Fa. Agfa und der Fa. Hollborn verwandten).

** Tylose KN 600 der Fa. Kalle & Co. (Carboxymethylcellulose).

Bei der Gelegenheit muß noch darauf hingewiesen werden, daß Stärke der Absorption und Kurvenverlauf keine eindeutigen Stoffkonstanten sind, sondern beide von Zusammensetzung, Konzentration und pH-Wert des Reagens, aus dem die Sulfidbildung erfolgte, sowie der Zusätze (Schutzkolloid usw.) und — soweit es sich um unbeständige Sole handelt — auch stark vom Alter des Sols abhängen. Daß auch andere Einflüsse, wie z. B. die Temperatur, eine Rolle spielen können, sehen wir am Kupfersulfidsol. Die olivbraune Farbe geht beim Kochen in Grün über (Maximum: 1,025 μ).

Im Rahmen vorliegender Untersuchung erwiesen sich die Sulfide von Pb, Ag, Pd, Bi und Cu von Interesse.

*Bleisulfid*sole zu photometrieren, wurde wegen der außerordentlich großen Empfindlichkeit, wie einleitend aufgezeigt, wiederholt vorgeschlagen und wir überprüften auch zwei Varianten (Kaliumplumbat mit Tylose versetzt und Reagens nach *Winkler*[19]), wobei wir die bekannte Tatsache[27] bestätigt fanden, daß Bleisulfidkolloide rasch koagulieren, daher keine konstante Absorption ergeben und zur genauen, quantitativen Kolorimetrie ungeeignet sind.

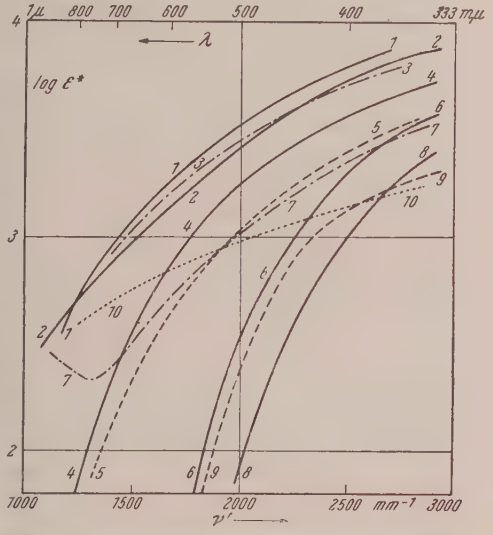


Abb. 3. Absorptionskurven einiger Metallsulfidsole (ε^* bezieht sich auf 1 Mol H_2S pro Liter). Kurve *1* Bleisulfid (gebildet aus Kaliumplumbat), *2* Silbersulfid (gebildet aus Kaliumsilberacetat), *3* Palladiumsulfid (gebildet aus Palladiumchlorid-Triäthanolamin), *4* Wismutsulfid (gebildet aus Wismutnitrat-Mannitlösung), *5* Zinnsulfid (aus essigsaurer $SnCl_2$-Lösung), *6* Antimonsulfid (aus Brechweinstein), *7* Kupfersulfid (aus Kupferacetat-Glycerinlösung in verdünntem Isopropanol), *8* Arsensulfid (aus Natriumtartrat-Weinsäurelösung), *9* Cadmiumsulfid, *10* Nickelsulfid (aus Nickelnitrat + Glycerin).

*Silbersulfid*sole erwiesen sich als recht stabil. So konnte in eigenen Versuchen bei sehr verdünnten Alkalisulfidlösungen direkt mit $<$ 0,05-n Silbernitratlösungen oder mit solchen von komplexem Kaliumsilberacetat *(Holmes*[28]*)* gearbeitet werden, wobei Schutzkolloide praktisch entbehrlich waren. Die zeitliche Konstanz war sehr gut. *Ploum*[21] verwandte Lösungen, die zirka 6 mg Silbersulfat, 4 ml konz. Ammoniak und 10 ml 0,5%ige Gelatinelösung auf 100 ml enthielten. Auch hier wird Konstanz über 6 Stunden beobachtet.

*Palladiumchlorid*lösung, wie sie z. B. von *Dede*[29] beschrieben wird (0,1% $PdCl_2$ in 0,01-n Salzsäure), ist wegen der intensiven Gelbfärbung — im wesentlichen auf Grund des Absorptionsspektrums (Abb. 1, Kurve 4)

von H_2PdCl_4 herrührend — schlecht für vorliegende Zwecke geeignet. Wir benutzten eine zirka 0,02%ige Palladium(II)chloridlösung in 0,005-n Salzsäure, der wir anschließend bis zum p_H-Wert 8 Triäthanolamin sowie einige ml einer 1%igen Lösung gereinigter Tylose zufügten. Die intensive Gelbfärbung verblaßt durch Komplexbildung und das Sulfidsol läßt sich mit Ausnahme des blauvioletten Spektralbereiches gut kolorimetrieren. Die zeitliche Konstanz des Extinktionskoeffizienten ist sehr befriedigend.

*Wismut*salze erwiesen sich einerseits als ebenfalls noch recht empfindliche, anderseits als sehr spezifische Reagenzien zum Unterschied von den lichtempfindlichen Silberlösungen, die mit Schwefeldioxyd Trübungen ergeben, und der Palladiumchlorid-Triäthanolaminmischung, die in der Wärme mit Schwefelkohlenstoff und Kohlenoxysulfid reagiert. Hervorzuheben ist noch die weitere Tatsache, daß Wismutsulfidsole zum Unterschied von den meisten kolloiden Metallsulfiden keinen freien Schwefelwasserstoff adsorbiert enthalten.

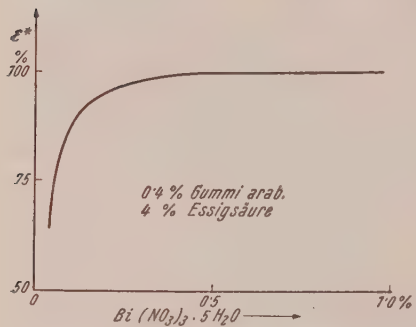


Abb. 4. Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten von Bi_2S_3-Sol in Abhängigkeit von der Wismutkonzentration.

Die genannten Vorteile bewogen uns zu einer eingehenderen Untersuchung zwecks Auffindung der geeigneten Zusammensetzung eines befriedigenden Sulfidreagens. Wie schon anläßlich eines kurzen Hinweises auf die Abb. 3 erwähnt wurde, ist der Kurvenverlauf, insbesondere aber die Stärke der Absorption von Kolloiden von verschiedenen Faktoren abhängig zum Unterschied von echten Chromophoren. So zeigt Abb. 4 deutlich den Einfluß der Wismutnitratkonzentration auf die Absorptionshöhe. Eine weitere, wenngleich geringere Beeinflussung zeigt eine Variation des Schutzkolloidgehaltes (Gummi arabicum) in dem Sinne, daß höhere Konzentration eine leichte Abnahme der Extinktion bewirkt (vgl. auch die Angaben von *Ploum*[21] über den Einfluß des Gelatinezusatzes zu Silbernitratlösungen). Eine weitere, geringe Beeinflussung zeigt sich bei Veränderung des p_H-Wertes; im sauren Bereich fällt die Absorptionsstärke mit abnehmendem p_H-Wert.

Erschwerend für die Ermittlung eines Gebietes günstiger Verhältnisse im System: Wismutnitrat-Kolloid-Puffer bei möglichst geringer Beeinflussung der Absorption durch kleine Konzentrationsänderungen der einzelnen Stoffe ist das Auftreten verschiedener Bereiche, in denen es zu Fällungen oder zu praktisch unfiltrierbaren Trübungen kommt. Eine weitere Einschränkung ergibt sich aus der Tatsache, daß bei *höherem* Sulfidzusatz partielle Ausflockungen auftreten, sobald die Wismutnitratkonzentration höher als etwa 0,25% und die Konzentration an Gummi arabicum kleiner ist als etwa 0,5%.

Wir glauben ein brauchbares Reagens beschränkter Haltbarkeit* in der folgenden Zusammensetzung erhalten zu haben:

* Mit fallendem p_H-Wert nimmt die Beständigkeit zu!

Man löst 0,220 g $Bi(NO_3)_3 . 5\,H_2O$ (p. a. Merck) in 25 ml einer 3,2%igen Mannitlösung. Nach dem vollständigen Lösen werden 8 ml reines Glycerin, hierauf 36 ml einer 2,5%igen Gummi-arabicum-Lösung (Merck, DAB 6), die vorher filtriert wurde (zweckmäßig durch *Selecta*-Filter Nr. 1117 oder 520a der Firma Schleicher & Schüll in Dassel) hinzugefügt. Nun wird mit einem Essigsäure-Natriumacetatpuffer (6 Volumteile 0,2-m Natriumacetatlösung + 1 Volumteil 0,2-m Essigsäure) auf 100 ml aufgefüllt. Nach etwa zwölfstündigem Stehen wird durch *Selecta*-Filter 1107 (oder 1574 bzw. für die Bestimmung kleinster Sulfidmengen gegebenenfalls durch Filter Nr. 287) filtriert. Die Lösungen sind bis auf einen geringen, natürlichen Tyndalleffekt optisch klar.

Die größte Farbtiefe wird nach weniger als 10 Minuten erreicht und bleibt über 2 Stunden konstant. Mit unseren Meßmethoden[2] konnten wir bis herab zu $\sim 5\,\gamma\ S^{--}$ in 100 ml Reagens nachweisen.

Schließlich wurden von den weniger empfindlichen Metallsulfidreagenzien noch *Kupfersulfid*sole, bereitet aus Lösungen von Glykokollkupfer sowie Kupferacetat in 1%iger Glycerinlösung unter Zusatz von Isopropanol untersucht. Die Kolloide sind sehr stabil, benötigen kein oder nur wenig Schutzkolloid und zeigen eine sehr gute zeitliche Konstanz der Absorption. Die Eigenfarbe einer verdünnten Kupferacetatlösung ist gering (vgl. Abb. 1, Kurve 7).

Zum Schluß danken wir der österreichischen Gesellschaft für Holzforschung sowie der Zellwolle Lenzing AG. für die Unterstützung dieser Arbeit, die im Rahmen technischer Untersuchungen (Abluft- und Abwasseruntersuchungen von Sulfitzellstoffkochungen, Zellwollfabriken u. dgl.) durchgeführt wurde.

Zusammenfassung.

Die aus der Literatur bekannt gewordenen kolorimetrischen Methoden zur quantitativen Erfassung kleiner Mengen an Sulfidionen werden dahingehend untersucht, daß Absorptionskurven der gebildeten Farbstoffe bzw. Sulfidsole quantitativ vermessen werden. In den meisten Fällen erhält man so sowohl ein Maß für die Empfindlichkeit als auch Kenntnis des optimalen Wellenlängenbereiches für die Durchführung der kolorimetrischen Messung.

Eingehender werden die Metallsulfidsole hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zur kolorimetrischen Bestimmung der Sulfidionen bzw. des Schwefelwasserstoffes diskutiert. Als recht empfindliche und geeignete Sole werden diejenigen von Ag, Pd, Cu und Bi befunden. Für den Nachweis mit Wismut wird auch ein geeignetes Reagens mitgeteilt.

Summary.

The colorimetric methods, known from the literature, for the determination of small quantities of sulfide ions have been studied extensively; the absorption curves of the resulting dyestuffs and sulfur sols have been measured

quantitatively. In most cases, there is thus obtained a measure of the sensitivity as well as information regarding the optimal wave length regions for conducting the colorimetric measurement. A more detailed discussion is given of the metal sulfide sols with respect to their use for the colorimetric determination of sulfide ions or hydrogen sulfide. The sols of silver, palladium, copper and bismuth were found to be quite sensitive and suitable. A good reagent for the detection with bismuth was also announced.

Résumé.

Les méthodes colorimétriques connues jusqu'ici dans la littérature pour le dosage de petites quantités d'ion sulfhydrique sont essayées et dans ce but, la courbe d'absorption des colorants formés, c'est-à-dire, des sols de sulfures, est mesurée quantitativement. Dans la plupart des cas, on obtient ainsi aussi bien une mesure de la sensibilité qu'une connaissance du domaine optimum de longueur d'onde pour l'exécution de la mesure colorimétrique. D'une manière approfondie, on discute des sols de sulfures métalliques quant à leur utilisation pour le dosage colorimétrique de l'ion sulfhydrique ou de l'hydrogène sulfuré. On a trouvé comme très sensibles et bien appropriés ceux de Ag, Pd, Cu, Bi. Pour la recherche avec le bismuth on indique aussi un réactif convenable.

Literatur.

[1] *L. Kahovec* und *E. Treiber*, Chem. Ing. Technik (1952; im Druck).

[2] *E. Treiber* und *H. Koren*, Österr. Chem. Ztg. **52**, 108 (1951).

[3] *W. E. Stackhouse*, Instruments **12**, 280 (1939).

[4] *P. E. Wenger*, *D. Monnier* und *I. Pamm*, Helv. Chim. Acta **32**, 1865 (1949).

[5] *K. A. Smirnow*, Zawodskaja Labor. **6**, 240 (1937).

[6] *J. Bell* und *W. K. Hall*, J. Soc. Chem. Ind., Chem. and Ind. **55**, 89 (1936).

[7] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **16**, 2234 (1883).

[8] *St. Kalandek*, Physikal. Z. **9**, 128 (1908).

[9] *A. I. Ssusslowa*, Laborat. Praxis **16**, 19 (1941).

[10] *H. Roth*, Mikrochem. **36/37**, 379 (1951).

[11] *F. P. Treadwell*, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, Bd. I, 11. Aufl., Leipzig 1920.

[12] *L. M. Kuhlberg*, Betriebs-Labor. (Kiew) **8**, 421 (1939).

[13] *R. H. Wright*, *M. A. Schoening* und *A. M. Hayward*, Tappi **34**, 289 (1951).

[14] *L. Rosenthaler*, Mikrochim. Acta **3**, 190 (1938).

[15] *R. Kraus*, Z. analyt. Chem. **112**, 1 (1938).

[16] *G. M. Reece*, *B. White* und *Ph. Drinker*, J. Ind. Hyg. Toxicol. **22**, 416 (1940).

[16a] Vgl. *D. Juza* und *R. Langheim*, Z. angew. Chem. **49**, 759 (1936); *F. D. Snell* und *C. D. Snell*, Colorimetric Methods of Analysis, London 1936.

[17] *W. J. Wiley*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 202 (1935).

[18] *C. L. Luke*, Analyt. Chemistry **21**, 1369 (1949) bzw. Monograph 1707, Technical Publications of the Bell Telephone System: Photometric Determination of Sulfur in Metals.

[19] *W. Winkler*, Z. analyt. Chem. **40**, 772 (1901); vgl. auch *H. Bach*, Gas- und Wasserfach **72**, 154 (1929).
[20] *E. Field* und *C. S. Oldach*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 665 (1946).
[21] *H. Ploum*, Arch. Eisenhüttenw. **20**, 107 (1949).
[22] *J. P. Kastner*, J. chim. appl. **12**, 1097 (1939).
[23] *J. Fischer*, Die Chemie **56**, 301 (1943).
[24] *H. Schulze*, J. prakt. Chem. [2] **27**, 320 (1883).
[25] *A. Lottermoser*, J. prakt. Chem. [2] **75**, 293 (1907).
[26] *A. Kuhn* und *H. Pirsch*, Kolloidchem. Beih. **21**, 78 (1925).
[27] *J. D'Ans*, Chem. techn. Untersuchungsmethoden, Ergänzungswerk zur 8. Aufl., Berlin 1939.
[28] *J. Holmes* und *G. A. Mills*, Physic. & Colloid. Chem. **55**, 1299 (1951).
[29] *L. Dede*, Chem. Ztg. **38**, 1073 (1914).

Aus dem Entwicklungslaboratorium der Fa. A. Zankl Söhne, Graz-Gösting, Lack- und Farbenwerke.

Mikrotitrationen mit Äthylendiamintetraessigsäure. VI[1].

Die Bestimmung von Thallium.

Von

H. Flaschka.

(Eingelangt am 7. August 1952.)

Über das Verhalten von Thalliumverbindungen gegenüber Komplexon liegen nur wenige Untersuchungen vor. *Pribil* und Mitarbeiter[2] haben die Reaktionen des Thallium(I)ions studiert. Es läßt sich aus essigsaurer, komplexonhaltiger Lösung als Jodid quantitativ abscheiden. Quecksilber (II) und Blei werden maskiert, die Oxydationswirkung von Kupfer und Eisen (III) auf Jodid wird ausgeschaltet, so daß keine Störungen auftreten. Nur Silber wird ebenfalls gefällt[1]. Thallium (I) läßt sich in Gegenwart von Komplexon polarographieren. Durch das Maskierungsmittel werden Störungen durch andere Ionen ausgeschaltet. Derart ließen sich noch 10 γ Thallium in biologischem Material quantitativ erfassen[3].

Die Verbindungen des Thallium (III) sind auf ihr Verhalten gegenüber Komplexon bisher noch nicht untersucht worden. Gemäß der Stellung des Thalliums im Periodensystem ist die Bildung eines Komplexes zu erwarten. Dieser müßte bei nicht zu hohen pH-Werten gegenüber Hydroxylionen beständig sein. In stark alkalischer Lösung muß Zerlegung unter Abscheidung von Thallium(III)hydroxyd erfolgen. Da das Thallium wesentlich stärkeren Metallcharakter hat als das Aluminium, kann man erwarten, daß Thallium(III)ionen höhere Komplexfreudigkeit zeigen als die unteren Glieder der Komplexonverdrängungsreihe, und daß Magnesium daher aus zugefügtem Magnesiumkomplexon verdrängt wird. Diese Erwartungen wurden durch experimentelle Befunde vollauf bestätigt.

Versetzt man eine schwach saure Thallium(III)salzlösung mit Komplexon und macht anschließend ammoniakalisch, so unterbleibt die Hydroxydfällung. Erzeugt man hingegen die Alkalität mit starker Natron-

lauge, so scheidet sich braunes Hydroxyd ab. Auch die von *Browning* und *Palmer*[4] angegebene Reaktion zwischen Thallium (I) und Cyanoferrat (III) läuft in Gegenwart von Komplexon bei ausreichendem Alkalizusatz unter Abscheidung von Thallium(III)hydroxyd ab. Dies ergibt unter Umständen neue Trennungsmöglichkeiten für das Thallium von anderen Schwermetallen, die durch Komplexon gegen Cyanoferrate maskiert werden. Das Thallium läge dann in der für die komplexometrische Titration (s. unten) notwendigen, dreiwertigen Form vor.

Gibt man zu einer schwach sauren Thallium(III)salzlösung überschüssiges Magnesiumkomplexon und macht anschließend ammoniakalisch, so läßt sich in der Lösung freies Magnesium nachweisen. Das Magnesium reagiert sofort mit Eriochromschwarz T, wobei das Thallium nicht stört. Somit läßt sich Thallium in seiner dreiwertigen Form über den Umweg einer Magnesiumtitration in gleicher Art wie Mangan, Blei oder Quecksilber *(Flaschka*[5]*)* maßanalytisch erfassen.

Lösungen und Reagenzien.

Thallium(III)nitratlösung. Eine Einwaage von Thallium(I)jodid wurde mit starker Salpetersäure gekocht und bis auf ein ganz kleines Volumen eingedampft. Dann wurde mit Wasser auf definiertes Volumen gebracht. Durch weiteres Verdünnen wurden aus dieser Stammlösung Probelösungen verschiedenen Thalliumgehaltes hergestellt.

Komplexon, 0,0100-m: 3,721 g Komplexon III (Fa. Siegfried, Zofingen, Schweiz) wurden in Wofatitwasser zu 1 l gelöst.

Magnesiumkomplexon fest (Siegfried).

Eriochromschwarz T, Indikator. Eriochromschwarz T wird mit getrocknetem Natriumchlorid p. a. zu einem feinen Pulver innigster Mischung verrieben (1:300).

Pufferlösung: 13,4 g Ammoniumchlorid p. a. und 88 ml konz. Ammoniak (25%) p. a. werden mit Wasser zu 250 ml gelöst. Bezüglich der Reinheitsforderungen an die Reagenzien sowie über deren Aufbewahrung sei auf die erste Mitteilung verwiesen[4].

Arbeitsvorschrift.

Die schwach saure Probelösung, die alles Thallium in seiner dreiwertigen Form enthalten muß, wird mit Magnesiumkomplexon versetzt. Davon muß eine dem Thallium mindestens äquivalente Menge genommen werden; ein Überschuß schadet nicht. Nun bringt man eben so viel Methylrot in die Lösung, als zur Erkennung des Umschlages bei der nachfolgenden Neutralisation der Lösung mit verd. Ammoniak nötig ist. Nimmt man zu viel Indikator, so erfolgt der Umschlag des Eriochromschwarz T bei der späteren Titration nicht nach Blau, sondern nach Grün. Dies ist auf das Ergebnis der Bestimmung ohne Einfluß, muß aber

Tabelle 1.

mg Tl		Δ mg	ml 0,01-m Komplexon		
gegeben	gefunden		Soll	Ist	Δ ml
5,22	5,24	0,02	2,554	2,56	0,01
	5,24	0,02		2,56	0,01
	5,22	0,00		2,55	0,00
2,61	2,60	— 0,01	1,277	1,27	— 0,01
	2,64	0,02		1,29	0,02
	2,60	— 0,01		1,27	— 0,01

gegebenenfalls beachtet werden. Die neutralisierte Lösung wird nun mit 2 bis 3 Tropfen Pufferlösung je ml Probe versetzt. Sodann bringt man Indikatorpulver ein, bis eine deutliche, weinrote Färbung entsteht und titriert mit 0,001- bzw. 0,01-m Komplexonmaßlösung bis zum Umschlag auf rein Blau. Der letzte Rotstich muß aus der Lösung verschwunden sein, was unschwer auf den Bruchteil eines Tropfens möglich ist.

1 ml 0,0100-m Komplexonlösung entspricht 2,0439 mg Tl (log 31046).

Tabelle 2.

γ Tl		Δ γ
gegeben	gefunden	
130,5	133,1	2,6
	126,7	— 3,8
52,2	52,8	0,6
	52,4	0,2
	53,6	1,4
	50,9	— 1,3
26,2	26,4	0,3
	27,0	0,9
	25,0	— 1,1
	28,3	2,2

Nach dieser Vorschrift wurden an Thallium(III)nitratlösungen (s.oben) Analysen durchgeführt. Wie zu erwarten war, sind auch hier wie bei der Titration reiner Magnesiumlösungen die Fehler nur von der Größe der unvermeidlichen Ungenauigkeiten beim Titrieren (vgl. Tabelle 1). Wegen des sehr hohen Äquivalentgewichtes von Thallium wirken sich diese im Absolutbetrag der Resultate stärker aus.

Selbst sehr kleine Thalliummengen sind mit hoher Genauigkeit zu bestimmen, wenn man hinreichend fein unterteilte Büretten verwendet. Die in Tabelle 2 angeführten Werte wurden in je 3 bis 5 ml Titrationsflüssigkeit unter Verwendung einer Gorbachbürette mit 0,01-m Komplexonlösung erhalten.

Ob die Bestimmung so kleiner Mengen in der Praxis realisierbar ist, hängt weniger von der Titrationsmethodik ab, sondern ist vielmehr durch die Möglichkeiten begrenzt, das Thallium aus der Analysenlösung vollständig abzuscheiden. Hierzu wird man sich vorteilhaft folgenden Weges bedienen. Das Thallium wird als Jodid gefällt, wobei der Probe zur Ausschaltung von Störungen nötigenfalls Komplexon zugesetzt wird (vgl. oben). Der Niederschlag wird abzentrifugiert, gewaschen und mit konz.

Salpetersäure behandelt. Nach dem Eindampfen bis nahe zur Trockene wird wie oben weiterverfahren. Da Silber bei dieser Prozedur mitgefällt wird, später aber die Titration des Thalliums nicht stört, besteht die Möglichkeit, es als Spurenfänger zum Mitreißen kleinster Thalliummengen beizufügen. Diesbezügliche Untersuchungen, die für Thalliumbestimmungen in biologischem Material und bei forensischen Analysen Bedeutung haben, sind Gegenstand laufender Experimente.

Es wurde auch versucht, von Thallium(I)lösungen auszugehen und diese in Gegenwart von Magnesiumkomplexon und Alkali mit Cyanoferrat (III) reagieren zu lassen. Die Titration des verdrängten Magnesiums ist dann leider unmöglich, weil nicht nur die starke Eigenfarbe des Cyanoferrates stört, sondern auch das Eriochromschwarz T ziemlich rasch zerstört wird. Wohl aber kann man ohne Komplexonzusatz arbeiten und das ausgeschiedene Thalliumhydroxyd abtrennen, auswaschen und nach Lösen in Säure titrieren.

Zusammenfassung.

Das Verhalten von Thallium (III) gegen Äthylendiamintetraessigsäure wird untersucht und seine komplexometrische Titration beschrieben. Man versetzt die Thallium(III)salzlösung mit überschüssigem Magnesiumkomplexon und titriert das verdrängte Magnesium gegen Eriochromschwarz T. Beleganalysen für Mengen von 0,025 bis 5 mg Tl zeigen die Brauchbarkeit der Methode. Möglichkeiten zur Abscheidung kleinster Thalliummengen werden diskutiert.

Summary.

A study was made of the behavior of thallium (III) toward ethylenediamine tetraacetic acid and its complexometric titration is described. The thallium (III) solution is treated with excess magnesium complexon and the displaced magnesium is titrated in the presence of Eriochrome black T. Check analyses of quantities of 0,025–5 mg Tl show the feasibility of the method. Possibilities for the separation of very small amounts of thallium are discussed.

Résumé.

On étudie le comportement du thallium (III) vis-à-vis de l'acide éthylènediamine tétracétique et l'on décrit son titrage complexométrique. On traite la solution de sel thallique par un excès de complexone magnésienne et titre le magnésium déplacé au noir Eriochrome T. Les analyses de contrôle pour des quantités de 0,025 à 5 mg Tl montrent l'applicabilité de la méthode. On discute les possibilités de séparer de petites quantités de thallium.

Literatur.

[1] V. Mitteilung: Mikrochem. **40**, 21 (1952).
[2] *R. Pribil* und *Z. Zabránsky*, Chem. Listy **46**, 16 (1952).
[3] Dieselben, ibid. **45**, 427 (1951).
[4] *Browning* und *Palmer*, Z. anorg. Chem. **62**, 218 (1909).
[5] *H. Flaschka*, Mikrochem. **39**, 38 (1952).

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil.

Nachweis von Kupfer in Lösungen von Alkalicyaniden.

Von

F. Feigl und **D. Goldstein.**

(Eingelangt am 12. September 1952.)

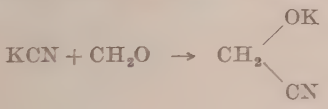
In der wässerigen farblosen Lösung von Alkalicuprocyaniden ist ein unmittelbarer Nachweis von Kupfer nicht möglich, weil infolge der großen Stabilität der Cuprocyanid-Ionen die Konzentration an Kupfer-Ionen nicht ausreicht, um in analytisch verwertbare Umsetzungen einzutreten. Diese Maskierung der Reaktionen von Cupri- und Cupro-Ionen durch Alkalicyanid steht in Übereinstimmung mit der wohlbekannten Tatsache, daß sämtliche in Wasser und Säuren unlöslichen Kupfersalze in Alkalicyanid unter Bildung von Alkalicuprocyanid leicht löslich sind. Um daher in derartigen Lösungen Kupfer nachzuweisen und quantitativ zu bestimmen, war es bisher nötig, durch mehrmaliges Abrauchen mit konz. Mineralsäure das Cyanid zu zerstören oder das Kupfer elektrolytisch abzuscheiden. Da beide Verfahren, insbesondere aber die Zersetzung von Cyaniden, umständlich sind, erschien es wünschenswert, einen einfacheren Weg zu suchen.

Einen Hinweis zur Lösung des Problems, Kupfer in Alkalicyanidlösungen durch Tüpfelreaktionen nachzuweisen, fanden wir durch die Feststellung, daß das weiße, in Wasser und Säuren wenig lösliche Cuprocyanid durchaus reaktionsfähig ist, d. h., daß die Anzahl der von diesem Salz an Wasser abgegebenen Kupfer-(I)-Ionen ausreichend ist, um mit Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium usw. in analytisch auswertbarer Weise zu reagieren. Es durfte daher erwartet werden, daß ein Entzug von Cyanid-Ionen aus dem Komplexgleichgewicht

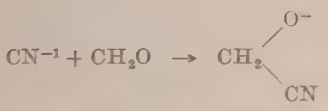
$$[Cu_2(CN)_4]^{-2} \rightleftharpoons Cu_2(CN)_2 + 2\,CN^{-1}$$

zu einer Freilegung oder Demaskierung des an sich gut nachweisbaren Cuprocyanides führen müsse. In einer früheren Untersuchung[1] wurde gezeigt, daß sich sowohl der Nachweis als auch die quantitative Bestimmung minimaler Mengen Nickel in Kobaltsalzen auf eine Demaskierung

des Nickels aus Lösungen von komplexen Nickelcyanid-Ionen durch Formaldehyd begründen läßt. Diese Demaskierung beruht darauf, daß Alkalicyanid bzw. Cyanid-Ionen durch Formaldehyd in Alkaliglykolsäurenitril (bzw. dessen Ionen) übergeführt werden:

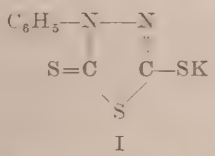


bzw.



Die gleiche Wirkung, d. h. ein Entzug von Cyan-Ionen erfolgt auch bei Zugabe von überschüssigem Formaldehyd zu Lösungen von Alkalicuprocyanid, was durch die Abscheidung von weißem Cuprocyanid gut kenntlich ist. In verd. Lösung oder bei Gegenwart geringer Kupfermengen in Alkalicyanidlösungen ist die Abscheidung von Cuprocyanid nicht genügend empfindlich, um zum Nachweis von Kupfer verwertbar zu sein. Wird jedoch ein geeignetes Reagens auf Kupfer-(I)-Cyanid zugesetzt, dann läßt sich die Demaskierung auch in verdünnten Alkalicuprocyanidlösungen und bei großem Überschuß an Alkalicyanid deutlich erkennen und zum Nachweis von Kupfer in Alkalicyanidlösungen verwerten.

Zum Nachweis des nach Demaskierung mit Formaldehyd freigelegten Cuprocyanids sind konz. wässerige Lösungen von Natriumdiäthyldithiocarbamat oder von Kalium-mercapto-phenyl-thiothiodiazol (I) sehr gut geeignet.



I

Die durch Umsetzung mit Cuprocyanid entstehenden Kupfer(I)salze dieser Verbindungen besitzen eine braungelbe bzw. zitronengelbe Farbe; ihre Abscheidung aus der farblosen Lösung von Alkalicuprocyanid nach Zusatz von Formaldehyd ist ausgezeichnet erkennbar.

Das Natrium- bzw. Zinkdiäthyldithiocarbamat wurde von *Clarke* und *Hermance*[2] zum Nachweis von Kupfer in der Tüpfelanalyse empfohlen. Das Kalium-mercapto-phenyl-thiothiodiazol (I) wurde von *Dubsky* und *Trtílek*[3] als organisches Reagens erkannt und vor allem (mit der Bezeichnung „Bismuthiol") zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Wismut empfohlen. Die Autoren geben an, daß mit Kupfer-(II)-Ionen ein brauner Niederschlag entsteht. Wir fanden, daß stark ammoniakalische Cuprisalzlösungen mit äquimolaren Mengen des Reagens versetzt, unverändert bleiben.

Verwendet man jedoch durch Hydroxylamin-chlorhydrat oder Hydrazinsulfat entfärbte ammoniakalische Cuprisalzlösungen, so fällt sofort das Cuprisalz von I in Form eines zitronengelben Niederschlages aus.

Die nachstehend beschriebenen Verfahren *A* und *B* sind hinsichtlich der durch Tüpfelreaktionen erreichbaren Empfindlichkeit für den Nachweis von Kupfer in ammoniakalischen Alkalicuprocyanidlösungen überprüft worden. Bei Einwirkung von überschüssigem Formaldehyd auf derartige Lösungen wird Ammoniak in Hexamethylendiamin übergeführt.

Arbeitsweise A: Auf einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen Natrium-diäthyldithiocarbamatlösung vereinigt und ein bis drei Tropfen Formaldehyd zugesetzt. Je nach der Menge an Kupfer entsteht ein brauner Niederschlag oder eine Rotbraunfärbung. Bei kleinen Kupfermengen ist ein Blindversuch anzustellen.

Erfassungsgrenze: 0,35 γ Kupfer.

Grenzkonzentration: 1 : 143000.

Reagenzien: 1. 1%ige filtrierte Lösung von Natrium-diäthyldithiocarbamat; 2. Formaldehyd, 40%ig.

Zum Nachweis des gebildeten Kupfer-diäthyldithiocarbamates kann auch dessen Löslichkeit in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff usw. verwertet werden. Die Demaskierung und Umsetzung mit Natrium-diäthyldithiocarbamat sowie das Ausschütteln mit Chloroform usw. hat dann in einem verschließbaren Mikroproberöhrchen zu erfolgen. Die durch Extraktion des Kupfersalzes erreichbare Empfindlichkeit ist nicht wesentlich größer als die Empfindlichkeit als Farbreaktion auf der Tüpfelplatte. Die Extraktion des farbigen Kupfer-diäthyldithiocarbamates ist für kolorimetrische Bestimmung von kleinen Kupfermengen empfohlen worden[4].

Arbeitsweise B: Auf einer Tüpfelplatte wird ein Tropfen der Probelösung mit einem Tropfen Kalium-mercapto-phenylthiothiodiazollösung vermengt und ein bis drei Tropfen Formaldehyd zugesetzt. Je nach der Menge an Kupfer entsteht ein gelber Niederschlag oder eine Gelbfärbung. Bei sehr kleinen Mengen Kupfer ist der Vergleich mit einer Blindprobe empfehlenswert.

Erfassungsgrenze: 1 γ Kupfer.

Grenzkonzentration: 1 : 50000.

Reagenzien: 1. 1%ige Lösung von Kalium-mercapto-phenyl-thiothiodiazol[5]. 2. Formaldehyd.

Wir danken hiermit dem Conselho Nacional de Pesquisas (Brasil) für seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Untersuchung.

Zusammenfassung.

In Lösungen von komplexen Alkalicuprocyaniden ist Kupfer empfindlich nachweisbar mittels Natrium-diäthyldithiocarbamat oder Kalium-mercapto-phenyl-thiothiodiazol nach Demaskierung mit Formaldehyd. Der Nachweis ist in Form von Tüpfelreaktionen ausführbar.

Summary.

Copper can be detected with high sensitivity in solutions of complex alkali cuprocyanides by means of sodium diethyl dithiocarbamate or potassium mercapto-phenyl-thio-thiodiazol. Masking with formaldehyde is necessary. The test can be carried out as a spot reaction.

Résumé.

Le cuivre en solution complexe de cuprocyanure alcalin est décelable d'une façon sensible au moyen de diéthyldithiocarbamate de sodium ou de mercaptophénylthio-thiodiazolate de potassium après démasquage avec le formaldéhyde. La recherche est réalisable sous forme d'essai à la touche.

Literatur.

[1] *F. Feigl* und *H. J. Kapulitzas*, Mikrochem. Emich-Festschrift 128 (1930); Z. analyt. Chem. **82**, 417 (1930).

[2] *B. L. Clarke* und *H. W. Hermance*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 292 (1937).

[3] *J. V. Dubsky* und *J. Trtilek*, Chem. Abstr. **28**, 7195 (1934); **29**, 2876 (1935).

[4] *M. Frommes*, Z. analyt. Chem. **97**, 36 (1934).

[5] Bezüglich Herstellung vgl. *M. Busch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2570 (1894).

Laboratório da Produção Mineral, Ministério da Agricultura, Rio de Janeiro, Brasil.

Notiz zum Nachweis von Hydrazin in der Tüpfelanalyse.

Von

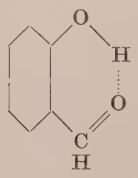
F. Feigl und **W. A. Mannheimer.**

(Eingelangt am 27. August 1952.)

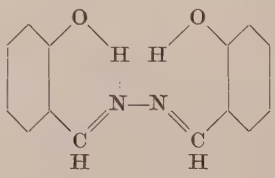
Zum spezifischen Nachweis von Hydrazin in der Tüpfelanalyse ist dessen Fällbarkeit aus schwach mineralsaurer Lösung durch eine gesättigte wäßrige Lösung von Salicylaldehyd empfohlen worden[1]. Hierbei entsteht die *Schiff*sche Base Salicylaldazin, gemäß:

$$H_2N — NH_2 + 2\,C_6H_4(OH)CHO \rightarrow$$
$$2\,H_2O + C_6H_4(OH)CH = N — N = CH(OH)C_6H_4.$$

Es ist bemerkenswert, daß die Fällungsempfindlichkeit bei der Realisierung obiger Kondensationsreaktion größer ist als die Fällungsempfindlichkeit bei der durch Benzaldehyd bewirkten Bildung von Benzaldazin. Salicylaldehyd besitzt zufolge seiner Phenolnatur eine größere Wasserlöslichkeit als Benzaldehyd und es wäre infolge der Löslichkeitsbegünstigung durch die Hydroxylgruppen zu erwarten, daß das Salicylaldazin eine größere Löslichkeit in Wasser und damit eine geringere Fällungsempfindlichkeit besitzen sollte als das Benzaldazin. Die Tatsache des Gegenteils findet eine plausible Erklärung durch die Annahme, daß die im Salicylaldehyd bestehende Chelatbindung des Wasserstoffatoms der Hydroxylgruppe gemäß Formel I[2] auch im Molekül des Salicylaldazins erhalten bleibt, wie durch Formel II angedeutet wird[3].



I.



II.

Für die Chelatnatur des Salicylaldazins spricht dessen gute Löslichkeit in Chloroform und in anderen organischen, mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmitteln für viele Innerkomplexsalze. Vielleicht ist die Chelatbindung in II auch mit der bisher unbekannten Tatsache in Zusammenhang zu bringen, daß Salicylaldazin im UV-Lichte eine intensive gelbe Fluoreszenz zeigt. Die Aldazine des Benzaldehyds und der mit Salicylaldehyd isomeren Oxybenzaldehyde, bei denen keine Chelatbindung möglich ist, fluoreszieren nicht*.

Es ist interessant, daß lediglich das feste Salicylaldazin fluoresziert; die Lösungen in Chloroform, Äther, Tetrachlorkohlenstoff usw. fluoreszieren nicht. Bringt man einen Tropfen der nicht fluoreszierenden Lösungen auf Filterpapier, so hinterbleiben nach Verdunstung des Lösungsmittels Tüpfelflecke, die im UV-Lichte intensiv gelb fluoreszieren. Dies ist ein schönes Beispiel für den nicht sehr häufigen Fall der Abhängigkeit der Fluoreszenz einer Verbindung von deren Aggregatzustand.

Die Bildung und Fluoreszenz von Salicylaldazin kann zum Nachweis von Hydrazin verwendet werden. Man kann hierbei von der Tatsache vorteilhaften Gebrauch machen, daß der bei 190° siedende Salicylaldehyd bereits bei Zimmertemperatur einen hinreichenden Dampfdruck besitzt, um in der Gasphase als Reagens zu wirken.

Arbeitsweise: In einen Porzellantiegel werden einige Tropfen Salicylaldehyd gebracht und der Tiegel mit einem Scheibchen Filterpapier bedeckt, das mit einem Tropfen der mineralsauren, mit Alkaliacetat abgepufferten Probelösung angetüpfelt worden ist. Je nach der Menge an Hydrazin wird der Tüpfelfleck im UV-Lichte sofort oder nach wenigen Minuten zu einer mehr oder weniger intensiven gelben Fluoreszenz gebracht. Die Fluoreszenz bleibt auch nach Baden des Papieres in verdünnter Salzsäure, Schwefelsäure oder Essigsäure bestehen.

Erfassungsgrenze: 0,1 γ Hydrazin.

Grenzkonzentration: 1 : 500000.

Reagenzien: 1. Salicylaldehyd; 2. 0,5-n Essigsäure.

Soll Hydrazin neben Hydroxylamin nachgewiesen werden, so ist bei Mengen bis zu 10 γ Hydrazin die charakteristische Fluoreszenz nach 1 bis 2 Minuten langer Einwirkung von Salicylaldehyddampf wahrnehmbar. Für den Nachweis von kleineren Mengen Hydrazin neben viel Hydroxylamin ist die Einwirkungszeit auf 10 bis 15 Minuten auszudehnen und anschließend daran das Filterpapier in Wasser oder verdünnter

* Für das Zustandekommen der Fluoreszenz müssen außer der Chelatbindung noch andere Faktoren eine Rolle spielen; dies geht daraus hervor, daß die Kondensationsprodukte von Salicylaldehyd mit Phenylhydrazin oder Äthylendiamin nicht fluorezieren, obwohl in diesen *Schiff*schen Basen die phenolische Hydroxylgruppe zu Stickstoffatomen in derselben Chelatstellung steht, wie im Salicylaldazin.

Essigsäure zu baden, um das Reaktionsprodukt von Salicylaldehyd und Hydroxylamin (Salicylaldoxim) zu entfernen. Diese Behandlung ist nötig, weil Salicylaldoxim die Fluoreszenz des Salicylaldazins auslöscht. Bei Beachtung dieser Vorschrift waren 0,1 γ Hydrazin neben 5000 γ Hydroxylamin nachweisbar.

Über den Nachweis von Salicylaldehyd und anderen o-Oxyaldehyden durch Bildung von fluoreszierenden Aldazinen wird an anderer Stelle berichtet werden.

Wir danken hiermit dem Conselho Nacional de Pesquisas (Brasil) für seine Unterstützung bei der Durchführung dieser Untersuchung.

Zusammenfassung.

Bei Kontakt von Salicylaldehyddampf mit essigsaurer, acetatgepufferter Hydrazinlösung entsteht gelb fluoreszierendes Salicylaldazin. In Form einer Tüpfelreaktion lassen sich durch die Fluoreszenzreaktion 0,1 γ Hydrazin neben 5000 γ Hydroxylamin nachweisen.

Summary.

Yellow fluorescing salicylaldazine is formed when vapors of salicylaldehyde come in contact with acetic acid, acetate buffered solutions of hydrazine. In the form of a spot test, 0.1 γ hydrazine can be detected in the presence of 5000 γ hydroxylamine.

Résumé.

Par contact de la vapeur de salicylaldéhyde avec une solution d'hydrazine tamponnée avec le mélange acétate-acide acétique, il se forme une salicylaldazine donnant une fluorescence jaune. Par réaction à la touche, on peut ainsi reconnaître par fluorescence 0,1 γ d'hydrazine à côté de 5000 γ d'hydroxylamine.

Literatur.

[1] *F. Feigl*, Rec. trav. chim. Pays-Bas **58**, 474 (1939).

[2] *N. Sidgwick* und *E. Allot*, J. Chem. Soc. London **123**, 2818 (1928).

[3] *F. Feigl*, Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions, Academic Press Inc., New York 1949, p. 397.

Laboratorio Controllo della *Farmitalia*, Stabilimento di *Como*.

Über die Anwendung elektrometrischer Methoden zur Bestimmung pharmazeutischer Produkte. VII.

Die Bestimmung des Hydrazids der Iso-Nicotinsäure.

Von

A. Anastasi, E. Mecarelli und **L. Novacic.**

Mit 4 Abbildungen.

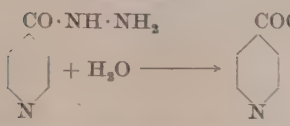
(Eingelangt am 16. Juni 1952.)

Bekanntlich hat in jüngster Zeit ein neues Mittel zur Behandlung der Tuberkulose, das Hydrazid der Iso-Nicotinsäure, größere Bedeutung erlangt. Es wurde auch in Italien sogleich von einigen Herstellern in den Handel gebracht. Um es in den verschiedenen Zubereitungen zu bestimmen, wurden Wege gesucht, die wirksame Verbindung in Gegenwart der Begleitstoffe zu erfassen, wobei es uns wünschenswert erschien, durch die Analyse die wesentlichen Gruppen des Moleküls kontrollieren zu können.

Bestimmung mittels Cer-IV-sulfat.

Das starke Reduktionsvermögen der Hydrazingruppe eignet sich zur oxydimetrischen Bestimmung der Verbindung. Die besten Ergebnisse erhielten wir mit Cer-IV-sulfat. Die Oxydation erfolgt quantitativ, wenn sie in saurem Medium ausgeführt wird. Das Cer-IV-sulfat hat unter diesen Umständen den Vorteil, keine Reduktionszwischenprodukte zu bilden und bedeutend beständiger zu sein als Permanganat- oder Jodlösungen[1, 2].

Die Reaktion



$$; H_2N \cdot NH_2 + O_2 = 2\,H_2O + N_2$$

verläuft sehr langsam und deshalb ist es vorteilhaft, der wässerigen und mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung der Substanz einen Überschuß an Cer-IV-sulfatlösung hinzuzufügen und nach Ablauf der Reaktion

(einige Stunden in der Kälte oder eine Stunde am Wasserbad) den Überschuß mit einer bekannten Eisen-II-sulfatlösung zurückzutitrieren.

Der Endpunkt der Reaktion wird anstatt mittels eines Indikators mit Hilfe einer glatten Platinelektrode und einem Potentiometer geeigneter Empfindlichkeit festgestellt. Der Potentialsprung am Umschlagspunkt ist sehr deutlich. Vom quantitativen Standpunkt sind die Resultate recht zufriedenstellend, sie schwanken etwa 2% um den theoretischen Wert. Die Stellung der Cer-IV-sulfatlösung kann entweder mit Eisen-II-sulfat oder besser mit Ascorbinsäure vorgenommen werden, da letztere nur eine Einwaage erfordert.

Bestimmung mittels salpetriger Säure.

Viel bessere Resultate erzielt man hingegen bei der Titration nach folgender Reaktion in saurer Lösung:

$$R \cdot CO \cdot NH \cdot NH_2 + HNO_2 = R \cdot CO \cdot N_3 + 2\,H_2O.$$

Auch in diesem Falle bestimmt man den Umschlagspunkt elektrometrisch mit großem Vorteil gegenüber der Verwendung von Jodkalium-Stärkekleisterpapier[3]. Diese Methode ist besonders empfehlenswert zur Bestimmung des wirksamen Bestandteiles in Zubereitungen wie Kompretten, Injektionen und ganz besonders in Syrupen, die große Mengen von Zucker, geschmackskorrigierenden Stoffen und Farbe bei niedriger Konzentration des wirksamen Bestandteiles, z. B. 500 mg in 100 g, enthalten.

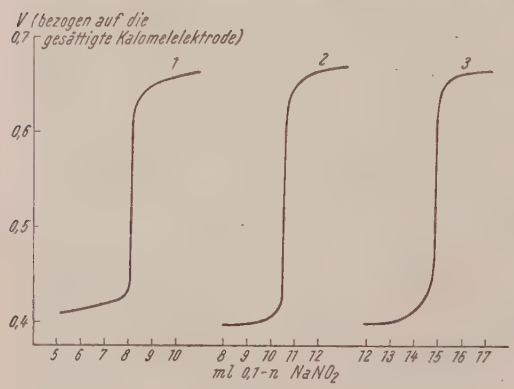


Abb. 1.

Man kann die Bestimmung direkt ohne vorhergehende Abscheidung der Begleitstoffe vornehmen und verwendet soviel Probe zur Analyse, daß der Verbrauch der Reagenslösung ungefähr 8 bis 10 ml beträgt. Als Lösungsmittel für die Probe verwendet man verd. Salzsäure; die Titration erfolgt mit 0,1-n Natriumnitritlösung.

Der Titrationsendpunkt wurde nach verschiedenen Methoden bestimmt und zwar:

1. Durch Aufnahme der Potentialkurve einer glatten Platinelektrode gegen eine gesättigte Kalomelelektrode. Der Endpunkt ist, wie man aus der Kurve in Abb. 1 ersehen kann, sehr deutlich. Mit Hilfe der von uns

schon öfter erwähnten Formel kann man das exakte Volumen der Maßlösung genau festlegen, auch ohne die Kurve jedesmal ganz aufnehmen zu müssen. Nach diesem Verfahren wird die Titrierflüssigkeit in größeren Portionen, die aber untereinander gleich sein müssen, zugesetzt. Dies gewährt den Vorteil rascher Ausführung der Analyse ohne Gefährdung der Genauigkeit.

Tabelle 1.

ml 0,1-n $NaNO_2$	E (mv)	Δ_1 E	Δ_2 E
7,75	140	23	+ 371
8,00	163	394	
8,25	557		— 368
8,50	583	26	

$$VE = 8 + 0{,}25 \frac{371}{371 - (-368)} \text{ ml} = 8{,}125 \text{ ml}.$$

2. Durch Beobachtung des Polarisationsstromes zwischen zwei mittels kleiner EMK (ungefähr 15 mV) polarisierbaren Platinelektroden (dead-stop point method). (Abb. 2.)

3. Durch Beobachtung des Stromes zwischen einer Platin- und einer Wolframelektrode, ähnlich der Methode 2.

Bei den beiden letztgenannten Methoden zeigt das verwendete empfindliche Galvanometer einen kleinen konstanten Strom an bis zu dem ersten überschüssigen Tropfen des Reagens. Dieser bewirkt ein sprunghaftes Ansteigen des Stromes auf 2 bis 3 μA, das heißt einen plötzlichen Ausschlag des Galvanometers (Abb. 2). Der Endpunkt wird also sehr empfindlich angezeigt und kann leicht ohne Tabellen und Kurven festgestellt werden.

Abb. 2.

Bezüglich weiterer Einzelheiten verweisen wir auf eine Veröffentlichung[3], in der wir die elektrometrische Titration mit Natriumnitrit nicht nur von diazotierbaren aromatischen Aminen, sondern auch von anderen nicht diazotierbaren Verbindungen, die mit Natriumnitrit quantitativ reagieren, beschrieben haben.

Die Titration mit Natriumnitrit stellt also eine sehr genaue Methode zur Bestimmung des Hydrazids der Iso-Nicotinsäure dar und übertrifft mit ihrer Genauigkeit von 0,5% bei weitem die oxydimetrische Methode mit Cer-IV-sulfat.

Acidimetrische und alkalimetrische Bestimmung in nicht wässerigen Lösungsmitteln.

Es schien uns wertvoll, die Alkalität bzw. Acidität der Hydrazin- und der Iso-Nicotinsäuregruppe bestimmen zu können, um einen even-

tuellen Überschuß der einen oder anderen feststellen zu können. Dies ist möglich, wenn man in nichtwässerigen Lösungsmitteln[4,5,6,7] arbeitet und ist besonders deswegen interessant, weil die wässerige Lösung der Substanz vollkommen neutral reagiert.

Titration der Hydrazin-gruppe.

Wenn die Substanz in stark essigsauren oder Eisessig enthaltenden Lösungsmitteln aufgelöst wird, ist die Hydrazingruppe hinreichend basisch, um mit einer starken Säure in geeigneten Lösungsmitteln titriert zu werden. Die Titration wird mit einer 0,1-n Perchlorsäurelösung ausgeführt, die durch Mischen von 16 bis 17 g 60%iger Perchlorsäure und

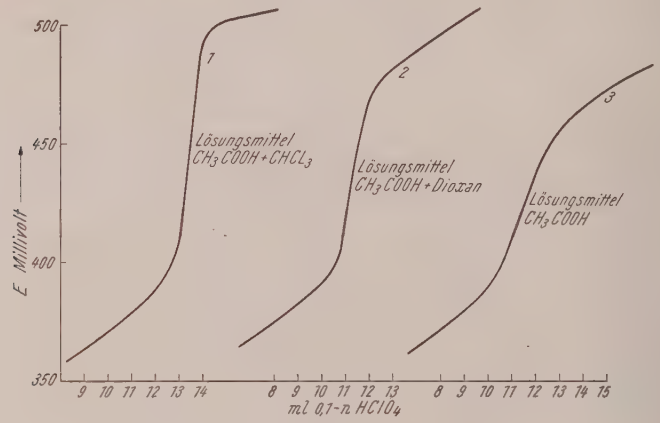


Abb. 3.

Eisessig zum Volumen von 1000 ml hergestellt wird. Dem Eisessig wird genügend Essigsäureanhydrid zugefügt, um das durch die Perchlorsäure eingeführte Wasser zu binden. Man arbeitet mit einer Einwaage von 0,2 g und benützt als Indikator Kristallviolett. Da dieses bei zu großem Lösungsmittelvolumen einen nicht sehr scharfen Umschlag zeigt, ist es vorteilhafter, elektrometrisch unter Verwendung einer Glas- und einer Kalomelelektrode zu titrieren. Bei Verwendung des Indikators ist es notwendig, den Umschlagspunkt gegen einen elektrometrisch eingestellten Farbstandard zu ermitteln[8]. Außer Eisessig haben wir auch Versuche mit Dioxan-Eisessig und Chloroform-Eisessig vorgenommen. Verwendet man Eisessig allein als Lösungsmittel (50 ml je Bestimmung), so tritt der erwähnte Nachteil eines unscharfen Umschlagspunktes auf, während die elektrometrische Methode bessere Resultate ergibt, wenn auch der Potentialsprung nicht sehr groß ist. Im Falle des Dioxan-Eisessiggemisches steigt der Potentialsprung mit dem Dioxangehalt der

Mischung an, wahrscheinlich wegen der Abnahme der Leitfähigkeit. Über einer gewissen Konzentration tritt jedoch Ausfällung der Iso-Nicotinsäure auf und die Einstellung des Potentials stößt auf Schwierigkeiten. Das beste Verhältnis ist 25 Teile Eisessig und 75 Teile Dioxan, unter Verwendung einer Dioxan-Perchlorsäurelösung als Titrierflüssigkeit. Wir bemerken, daß unter den gleichen Umständen, unter denen der Potentialsprung am größten ist, auch der Indikatorumschlag am deutlichsten wird. Die besten Resultate ergibt jedoch eine Chloroform-Eisessiglösung 75 : 25. Der Potentialsprung ist hier am größten, der Indikatorumschlag aber undeutlich. Auch in diesem Falle beobachtet man eine Ausfällung, die wahrscheinlich aus Iso-Nicotinsäure besteht, aber die Neutralisation nicht behindert. In Abb. 3 haben wir die Titrationskurven unter Verwendung dieser drei Lösungsmittel dargestellt, die Überlegenheit der Chloroform-Eisessigmischung geht daraus klar hervor. Diese Methode war von besonders großem Nutzen bei der Analyse von Salben bei Gegenwart der Grundlage. Die erhaltenen Resultate waren denen mit reiner Substanz gleichwertig.

Titration der Iso-Nicotinsäuregruppe.

Wenn die Substanz in einem geeigneten nichtwäßrigen Lösungsmittel aufgelöst wird, zeigt die Iso-Nicotinsäuregruppe des Moleküls ausgesprochen saure Eigenschaften. Diese können zu einer acidimetrischen Bestimmung benützt werden, wobei man den Endpunkt sowohl mit einem Indikator als auch elektrometrisch mit dem Elektrodenpaar Glaselektrode-Antimonelektrode ermitteln kann.

Es wurden verschiedene Lösungsmittel erprobt und festgestellt, daß weder ein Methylalkohol-Benzolgemisch, noch das basische Pyridin den sauren Charakter der Iso-Nicotinsäuregruppe hervortreten lassen. Erst die Verwendung eines viel stärker basischen Lösungsmittels, des Diäthylamins, hat ihre titrimetrische Erfassung ermöglicht.

Das zur Verwendung gelangende Diäthylamin wird längere Zeit über Natriumhydroxyd aufbewahrt und dann destilliert. Es ist ratsam festzustellen, ob es nicht Spuren von Säure enthält, besonders da es sehr leicht Kohlensäure aus der Luft aufnimmt. Am besten neutralisiert man unmittelbar vor der Bestimmung und hält dann während der eigentlichen Analyse den Titrierkolben oder das Becherglas mit einem Kork verschlossen, durch dessen Bohrung man die Bürettenspitze einführt.

Als Titrierflüssigkeit verwendet man Natriummethylat, zu dessen Herstellung 6 g durch Waschen mit Methylalkohol gut gereinigtes Natriummetall in 100 ml Methanol unter Kühlung aufgelöst werden. Es ist günstig, die Umsetzung in einer Stickstoffatmosphäre vorzunehmen. Nach der

Auflösung des Metalls setzt man weitere 150 ml Methanol und 1500 ml Benzol zu. Diese Lösung kann ohne Schaden durch längere Zeit in Glasflaschen aufbewahrt werden, es ist jedoch notwendig, von Zeit zu Zeit den Titer nachzustellen.

Der Titrationsendpunkt kann mit Thymolblau festgestellt werden (0,1%ige methylalkoholische Lösung). Der Umschlag ist genügend deutlich, erfolgt aber etwas früher als dem elektrometrischen Umschlagspunkt entspricht. Auf jeden Fall ist der elektrometrische Endpunkt unter Verwendung des Paares Antimonelektrode-Glaselektrode vorzuziehen. Der Potentialsprung ist sehr deutlich und der Umschlagspunkt daher genau feststellbar (Abb. 4).

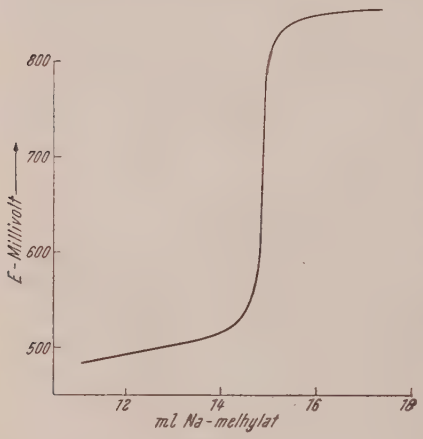


Abb. 4.

Diese Bestimmungen in nichtwässerigen Lösungsmitteln sind von solcher Genauigkeit, daß man die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung damit kontrollieren kann. Diese Tatsache ist deswegen von besonderem Interesse, weil das freie Hydrazin ausgesprochen toxische Eigenschaften hat.

Wir wollen noch erwähnen, daß wir auch Bestimmungen auf polarographischem Wege vorgenommen haben. Wir konnten dabei feststellen, daß das Halbwellenpotential in gepufferter Lösung konstant bleibt und daß das Verhältnis des Diffusionsstromes zur Konzentration in einem weiten Konzentrationsbereich linear ist. Die polarographische Bestimmung sowie der Nachweis von Verunreinigungen und Zersetzungsprodukten auf polarographischem wie auf elektrometrischem Wege sind einer folgenden Mitteilung vorbehalten.

Zusammenfassung.

Es werden einige Methoden zur Bestimmung des Hydrazids der Iso-Nicotinsäure beschrieben. Folgende Reaktionen werden hierfür verwendet: Die Oxydation des Hydrazinrestes, die Überführung des Hydrazids in das Azid sowie die Bestimmung der sauren und basischen Gruppen durch Titration in nichtwäßriger Lösung.

Der Endpunkt der jeweiligen Reaktion wird entweder mit Indikatoren, besser und genauer aber elektrometrisch bestimmt.

Summary.

Several methods for the determination of the hydrazide of iso-nicotinic acid are described. The following reactions were used for this purpose: oxidation of the hydrazine radical; conversion of the hydrazide to the azide; determination of the acidic and basic groups by titration in non-aqueous solution. The endpoint of the particular titration is determined either by means of indicators, or better and more accurately electrometrically.

Résumé.

On décrit quelques méthodes pour le dosage de l'hydrazide de l'acide isonicotinique. Les réactions suivantes ont été utilisées pour cela: l'oxydation du reste hydrazide, la transformation de l'hydrazide en azide ainsi que le dosage des groupements acides et basiques par titrage en milieu non aqueux. Le point d'équivalence est déterminé suivant le cas soit avec des indicateurs, soit mieux et d'une façon plus précise électrométriquement.

Literatur.

[1] *I. M. Kolthoff* und *E. B. Sandell*, Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. Mac Millan, New York, 1949, S. 583.

[2] *W. G. Berl*, Physical Methods in Chemical Analysis, A. P. I. P., New York, 1951, 2. Bd., p. 1.

[3] *A. Anastasi*, *E. Mecarelli* und *L. Novacic*, Bollettino scientifico della facoltà di chimica industriale, Bologna, 1951.

[4] *C. W. Pfifer* und *G. Wollish*, Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952).

[5] *J. S. Fritz*, Analyt. Chemistry **24**, 310 (1952).

[6] *J. A. Riddick* und Mitarbeiter, Analyt. Chemistry **24**, 310 (1952).

[7] *P. C. Markunas* und *J. A. Riddick*, Analyt. Chemistry **24**, 312 (1952).

[8] *W. Seaman* und *E. Allen*, Analyt. Chemistry **23**, 592 (1951).

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Eine Rührvorrichtung für die Mikro-Schmelzpunktbestimmung*.

Von

A. Müller und **W. Ruzha.**

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 18. Juli 1952.)

Für Zwecke der Mikro-Thermoanalyse empfehlen *L. Kofler* und *A. Kofler*[2] die Endschmelzpunkte (Punkte der primären Kristallisation) nicht an gepulverten Mischungen, sondern an durchgeschmolzenen und rasch erstarrten Gemischen (Kristallfilmen) zu bestimmen. Denn bei Pulverpräparaten „muß auf besonders feines Pulvern der Mischungen geachtet werden. Häufig ist ein Durchschmelzen, rasches Wiedererstarren und erneutes Pulvern der Mischung von Vorteil, um eine möglichst feinkörnige, gleichmäßige Verteilung zu gewährleisten, da bei Anwesenheit größerer Partikel zu hohe Werte erhalten werden."

Wir haben nun zum raschen Ausgleichen von etwaigen, in der ruhenden Schmelze auftretenden lokalen Konzentrationsunterschieden eine Rührvorrichtung für nicht oder nur wenig flüchtige Substanzen als Zusatzgerät für den Mikroskop-Heiztisch nach *Kofler* entwickelt (Abb. 1 und 2**).

Der gebräuchliche Objektträgerrahmen (Verschieber) O, in den der Objektträger gut hineinpassen soll, wird in einem Winkel von 90° zu seiner gewöhnlichen Lage in eine neue Bohrung am Rande des Heiztisches eingesetzt. An die freigewordene Stelle tritt als Rührvorrichtung ein zweiter kleinerer Verschieber, in dessen Rahmen R das Deckglas D hineinpaßt. Dieses besitzt im Gegensatz zum üblichen dünnen Deckglas die Stärke eines normalen Objektträgers (etwa 1 mm) und 10 mm Kantenlänge. Das Rühren erfolgt von Hand durch Bewegen des Deckglases D mittels des Rahmens R, der über dem festgeklemmten Objekt-

* Vorgetragen auf der Generalversammlung des Vereines Österreichischer Chemiker in Wien am 3. November 1951[1].

** Die Rührvorrichtung wird als Zusatzgerät für den Original-Kofler-Mikroskop-Heiztisch von den Optischen Werken C. Reichert, Wien, XVII., Hernalser Hauptstraße 219, vertrieben.

trägerhalter O gleitet und durch Schwenken des Schraubengriffes SG um die Achse A geschwenkt (↕) oder durch Drehen von SG verschoben (←→) werden kann. Auf diese Weise erreicht man eine innige und gleichmäßige Durchmischung während des Schmelzens. Um einen geeigneten kleinen Schwenkbereich beliebig einstellen zu können, sind eine Gabel G

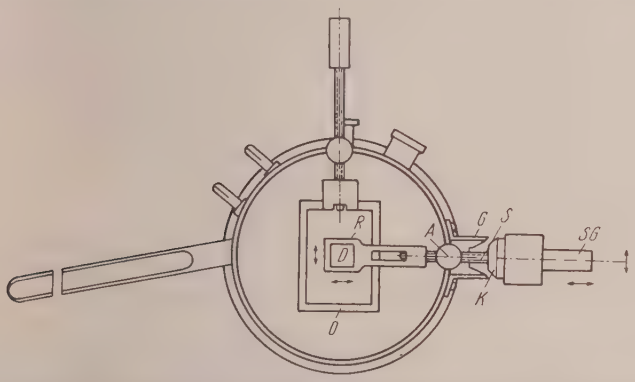


Abb. 1. Mikroskop-Heiztisch mit Rührvorrichtung (Aufsicht, Abdeck-Glasplatte nicht gezeichnet).

und ein Konus K vorgesehen. Der letztere ist entlang der Schraubenspindel S verschiebbar und wird durch die Feder F in der jeweils gewünschten Lage festgehalten. Die bei der Mikro-Schmelzpunktbestimmung meist benützte Glasbrücke ist entbehrlich.

An Pulverpräparaten von Stoffgemischen kann der „durchgehende" Endschmelzpunkt unter stetem, lebhaftem Rühren gegen Ende des Schmelzens durch Einengung des Schmelzintervalls oft richtiger als in ruhendem Zustand erfaßt werden. Es sei jedoch betont, daß eine Verbesserung der Bestimmung durch Rühren nur dann zu erwarten ist, wenn das Gemisch vorher ebenso oder fast ebenso gut gepulvert wurde, wie das für eine Schmelzpunktbestimmung am ruhenden (vorher nicht durchgeschmolzenen) Pulverpräparat im allgemeinen gefordert wird Selbst intensives Rühren ist nicht etwa imstande, das vorausgehende innige Mischen und feine Pulvern der Substanzen (in einer kleinen Reibschale oder auf einem Uhrglas) zu ersetzen. Richtig vorbereitete Pulverpräparate unzersetzt schmelzender Substanzen geben bei einem Temperaturanstieg im Bereiche des Endschmelzpunktes von etwa 1—2° in der Minute unter Rühren die gleichen Endschmelzpunkte wie gute ruhende Kristallfilme, während ohne Rühren an Pulverpräparaten häufig zu hohe Endschmelzpunkte gefunden werden. Die Beobachtung am Pulver-

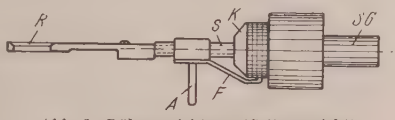


Abb. 2. Rührvorrichtung (Seitenansicht).

präparat ist aber bei den zahlreichen Substanzen vorzuziehen, die bei wiederholtem Schmelzen nach Erstarren eine schwache, am Sinken der Endschmelzpunkte erkennbare Zersetzung erleiden. Auch am Kristallfilm kann der Endschmelzpunkt mitunter durch Aufhebung einer etwaigen Entmischung durch Rühren sicherer bestimmt werden. Die Rührvorrichtung ist besonders dann von Vorteil, wenn man auf Pulverpräparate angewiesen ist, weil darin andere Modifikationen als in Kristallfilmen auftreten*.

Die Rührvorrichtung ermöglicht somit öfters eine Erhöhung der Genauigkeit bei der Aufnahme von Schmelzdiagrammen, sie vermag bei der Reinheitsprüfung organischer Präparate gute Dienste zu leisten und in manchen Fällen die Beobachtung von polymorphen Modifikationen zu erleichtern. Außerdem dürfte sie bei der quantitativen Analyse von Zweistoffgemischen mit Hilfe der Lichtbrechung nach der Glaspulvermethode[3] zum innigen Mischen der Substanzen bei und nach dem Schmelzen geeignet sein. Möglicherweise könnten sich auch für einen Mikroskop-Kühltisch[4] durch den Einbau einer ähnlichen Rührvorrichtung Vorteile ergeben.

Für die Herstellung der Rührvorrichtung danken wir Herrn *A. Scheifinger*, Feinmechanikermeister am I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien, und den Optischen Werken *C. Reichert* (besonders Herrn Dipl.-Ing. *O. Rüker*), Wien.

Zusammenfassung.

Es wird eine einfache Rührvorrichtung als Zusatzgerät für den Mikroskop-Heiztisch nach *Kofler* und ihre Anwendung beschrieben. Sie ist insbesondere bei der Aufnahme von Schmelzdiagrammen oft vorteilhaft.

Summary.

A description is given of a simple stirring device as auxiliary equipment for the *Kofler* hot stage; its use is discussed. It is especially advantageous when constructing fusion diagrams.

Résumé.

On décrit un dispositif simple d'agitation s'adaptant sur la table chauffante du microscope de *Kofler* ainsi que son emploi. Il est souvent particulièrement recommandable pendant la prise du diagramme de fusion.

Literatur.

[1] *A. Müller*, Österr. Chem.-Ztg. **53**, 12 (1952).

[2] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Stoffe und Stoffgemische. Universitätsverlag Wagner, Innsbruck 1948. S. 71, 111ff.; *A. Kofler*, Z. physikal. Chem., Abt. A **187**, 204 (1940).

[3] *L. Kofler* und *A. Kofler*, l. c. S. 32, 64; *L. Kofler*, Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **282**, 24 (1944); *L. Kofler*, Chem.-Ztg. **68**, 43 (1944).

[4] *H. Tschamler*, Mikrochem. **35**, 353 (1950); *W. Kofler*, *A. Kofler* und *L. Kofler*, Mikrochem. **38**, 218 (1951).

* Bei der Ermittlung der Schmelzdiagramme von Derivaten des 1,2-Benzanthracens[1] zeigten sich gewisse Modifikationen nur im Pulverpräparat, andere nur im Kristallfilm. Siehe hierzu eine spätere Mitteilung.

Aus dem Institut für Mikrochemie und Geochemie der Technischen Hochschule Graz.

Über die Verwendung von disubstituierten Dithiocarbamaten in der Mikroanalyse. I.*

Von

H. Malissa und **F. F. Miller.**

(Eingelangt am 20. Juni 1952.)

Im Jahre 1908 veröffentlichte *Delépine*[1] eine Untersuchung über das Methyldithiocarbamat und noch im gleichen Jahre folgte eine Veröffentlichung über die Brauchbarkeit von Natriumdiäthyldithiocarbamat als Reagens zum Nachweis von Kupfer. Es reagiert mit Kupfersalzlösung unter Bildung eines braunen Niederschlages.

Nach diesen nur in qualitativer Hinsicht durchgeführten Untersuchungen versuchten *Callan* und *Henderson*[2] eine quantitative Kupferbestimmung auszuarbeiten, wobei in sehr verdünnten Kupfersalzlösungen mit Hilfe von Natriumdiäthyldithiocarbamat eine kolloide Suspension erzielt und der Kupfergehalt kolorimetrisch ermittelt wurde. *Moseley, Rohwer* und *Moore*[3] sowie *Hoar*[4] verwendeten verschiedene Schutzkolloide, wie z. B. Tragant, Gelatine, Gummi arabicum u. dgl., um die Koagulation des Niederschlages zu verhindern und dann die kolorimetrische Messung durchführen zu können. Erst wesentlich später machte man sich die Tatsache zunutze, daß Kupferdiäthyldithiocarbamat — eine in Wasser schwerst lösliche Verbindung** — in einer Anzahl von organischen Lösungsmitteln sehr gut löslich ist: z. B. in Amylalkohol, Amylacetat, Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform. Man kann daher den Kupferkomplex mit Hilfe eines mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittels extrahieren und dann den Kupfergehalt der Extraktionslösung photometrisch ermitteln.

In ihrer Arbeit über die photometrische Kupferbestimmung stellen *Callan* und *Henderson*[2] weiterhin fest, daß das Reagens auch mit einigen

* Herrn Prof. Dr. *G. Jantsch* zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Nach einer Privatmitteilung, die ich Herrn Dr. *Petermann*, Frankfurt/Main, verdanke, beträgt das Löslichkeitsprodukt 10^{-84}.

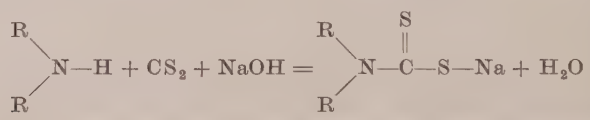
anderen Metallsalzen Niederschläge bildet, z. B. mit Aluminium, Antimon, Barium, Wismut, Calcium, Kobalt, Eisen, Mangan, Magnesium und Uran. Genauere Angaben darüber liegen allerdings nicht vor. Unsere Untersuchungen bei verschiedensten Reaktionsbedingungen ergaben jedoch, daß Aluminium, Barium, Calcium und Magnesium in *keinem* Fall mit Natriumdiäthyldithiocarbamat einen Niederschlag bilden, daß aber eine große Anzahl anderer Metalle weiße bzw. mehr oder weniger stark gefärbte Diäthyldithiocarbamate bildet.

Wie aus der Literatur ersichtlich ist, wurde das Natriumdiäthyldithiocarbamat als Kupferreagens bei der Untersuchung sehr verschiedenartiger Stoffe angewendet. *Welcher*[5] verdanken wir eine umfassende Übersicht über eine große Anzahl von photometrischen Bestimmungsmethoden für Kupfer. Vor allem wurden Milch, Lebensmittel, Blut und sonstiges biologisches Material, Meerwasser, Gummi u. dgl. mit diesem Reagens auf Kupfer untersucht. Für anorganische Substanzen sind nur vereinzelte Methoden zur Spurenanalyse bekannt geworden.

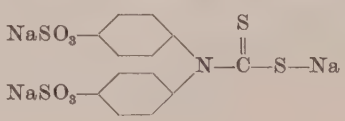
Im Jahre 1935 versuchte *Scacciati*[6] eine gravimetrische Kupferbestimmung mit Natriumdiäthyldithiocarbamat. Die von ihm mitgeteilten Ergebnisse sind befriedigend.

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Cadmium mit Natriumdiäthyldithiocarbamat wurde erstmals von *Chernikhov* und *Dobkina*[7] veröffentlicht. Diese Methode beruht auf der Extraktion des gebildeten Cadmiumdiäthyldithiocarbamats mit Amylacetat nach vorheriger Entfernung von Blei, Wismut und Zink mit Dithizon und von Eisen nach der Thiocyanatmethode. Der Extrakt wird gegen eine Standardlösung photometriert.

Für unsere Untersuchungen über die Verwendbarkeit disubstituierter Dithiocarbamate für mikrochemische Zwecke haben wir außer Natriumdiäthyldithiocarbamat (I) noch drei weitere Verbindungen dieser Art herangezogen, die wir uns nach dem von *Gleu* und *Schwab*[8] angegebenen Reaktionsschema aus sekundären Aminen mit Schwefelkohlenstoff und Alkali in alkoholischer Lösung selbst hergestellt haben. Diese Umsetzung verläuft nach folgender Gleichung:

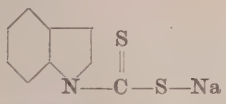


Verwendet man als sekundäres Amin für diese Umsetzung das Dinatriumsalz der Diphenylamin-4,4′-disulfonsäure, so wird folgende Substanz erhalten:



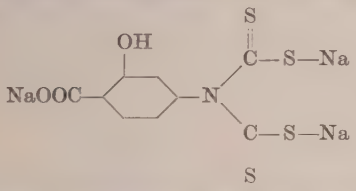
(II)

Mit Indol erhält man:



(III)

Die Umsetzung von Schwefelkohlenstoff und Natronlauge in alkoholischer Lösung mit dem Natriumsalz der p-Aminosalicylsäure ergibt:



(IV)

Diese Natriumsalze kristallisieren gut. Ihre wäßrigen Lösungen sind sehr beständig, ammoniakalische und ätzalkalische Lösungen sogar beim Kochen. Fällungen anderer Metallsalze vertragen ebenfalls das Kochen, ohne daß Sulfide abgespalten werden. Ein nach der Fällung solcher Salze verbleibender Überschuß des Reagens ist leicht zu entfernen, da die freien Dithiocarbaminsäuren leicht zerfallen. Kurzes Kochen z. B. schon in essigsaurer Lösung genügt, um die oben angeführte Bildungsreaktion rückgängig zu machen. Der Schwefelkohlenstoff dampft ab und in der sauren Lösung befindet sich noch das Amin, das aber bei weiteren Metallreaktionen nicht stört.

Die Niederschläge flocken in den meisten Fällen gut aus und sind leicht filtrierbar bzw. zentrifugierbar. Sie sind durch Kochen in starker Salzsäure meist löslich, jedenfalls unter gleichzeitiger Oxydation mit Wasserstoffperoxyd oder Salpetersäure.

Wie die Metallsulfide sind auch die Metalldithiocarbamate zum Teil sehr charakteristisch gefärbt. Im Durchschnitt sind sie jedoch von hellerer Farbe als die Sulfide. Während es z. B. eine große Anzahl schwarzer Sulfidfällungen gibt und nur eine weiße (Zink), sind viele Dithiocarbamatfällungen weiß und nur eine ist schwarz (s. Tabelle 2). Anderseits ist die Zahl der bunten Fällungen erheblich größer als bei den Sulfiden.

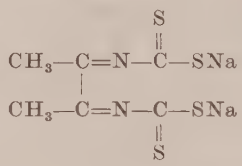
Nicht alle Fällungen der Dithiocarbamate sind extrahierbar.

Darstellung: Man versetzt 100 ml Alkohol mit 0,1 Mol eines sekundären Amins und 0,1 Mol Schwefelkohlenstoff, worauf unter Selbsterwärmung ein weißer Niederschlag entsteht, der nach Zusatz von 15 ml 8-n Natronlauge verschwindet. Aus der nun klaren und warmen Lösung kristallisiert bei Abkühlen und längerem Stehen das entsprechende disubstituierte Dithiocarbamat aus. Die Kristalle werden abgesaugt, je einmal mit wenig Äthanol, dann mit Essigester gewaschen und an der Luft getrocknet. Die meisten Salze kristallisieren mit 2 Molekülen Kristallwasser. Bei jenen disubstituierten Dithiocarbamaten, die in wasser-

haltigem Alkohol leicht löslich sind, dampft man das Lösungsmittel ab und kristallisiert den Rückstand aus Essigäther um. (I) kristallisiert mit 3 H_2O.

Bei den Untersuchungen mit (I) wurde das umkristallisierte Handelsprodukt bzw. „Merck" p. a. verwendet.

Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, daß sich nicht nur sekundäre und primäre Amine zur Darstellung von Dithiocarbamaten verwenden lassen, sondern auch Oxime. So wurden Dimethylglyoxim und einige andere Oxime in der oben geschilderten Weise etwa unter Bildung folgender Verbindung umgesetzt:



Die Reaktionen dieser und anderer disubstituierter Dithiocarbamate mit Metallsalzlösungen wurden noch nicht eingehend untersucht; soweit jedoch bisher beobachtet werden konnte, sind neben dem grundsätzlich ähnlichen Verhalten mit den von uns untersuchten disubstituierten Dithiocarbamaten doch auch einige Unterschiede hinsichtlich Farbe, Löslichkeit und Extrahierbarkeit der Niederschläge festzustellen.

Voraussetzung für die Verwendung disubstituierter Dithiocarbamate zu quantitativen Analysenmethoden ist die Kenntnis des qualitativen Verhaltens gegenüber Metallionen, die Feststellung der Empfindlichkeit der Reaktionen und ihres Verlaufes in quantitativer Hinsicht. Zweckentsprechende Untersuchungen wurden an Salzlösungen aller zur Verfügung stehenden Metalle durchgeführt.

Die absolute Empfindlichkeit wurde in üblicher Weise[9] durch Tüpfeln auf der Porzellantüpfelplatte, Glastüpfelplatte, Tüpfelpapier (*Schleicher* und *Schüll* Nr. 601 und 589) sowie durch eine Reaktion im Spitzröhrchen ermittelt. Diese Versuche wurden bei p_H 2, 4, 6, 8 und ca. 14 ausgeführt. Dazu wurden 0,02 ml einer 0,1%igen Lösung (1 mg Metallion in 1 ml Lösung) auf die Tüpfelplatte bzw. das Tüpfelpapier aufgebracht, mit 0,02 ml einer Pufferlösung von gewünschtem p_H versetzt und 0,02 ml 3%ige Reagenslösung hinzugefügt. Die in die Berechnung der Empfindlichkeit eingehende Flüssigkeitsmenge beträgt demnach 0,04 ml. (Das Volumen der Reagenslösung wird bei der Berechnung nicht berücksichtigt.)

Zur Reaktion im Spitzröhrchen wurden 0,5 ml Metallsalzlösung mit 0,5 ml Pufferlösung versetzt und anschließend 0,5 ml Reagens zugegeben. Die Metallsalzlösungen enthielten eine geringe Menge Ammoniumtartrat.

Zwecks Untersuchung der Vollständigkeit der Fällungen wurde folgendermaßen verfahren: 1 ml einer Metallsalzlösung, die 1 mg Metallion im ml enthielt, wurde mit 3 ml einer 3%igen Reagenslösung versetzt,

filtriert und gewaschen. Das Filtrat wurde auf 0,1 ml eingeengt und 0,02 ml davon spektralanalytisch untersucht. Der Niederschlag wurde in Salpetersäure gelöst, ebenfalls auf 0,1 ml eingeengt und in gleicher Weise abgefunkt. So konnten Mengen über 1% des Metallgehaltes der Ausgangslösung erkannt werden*.

Im folgenden sind die Ergebnisse in der Reihenfolge der Gruppen des periodischen Systems zusammengefaßt:

Tabelle 1.

1a	2a	3a	4a	5a	6a	7a	8a			1b	2b	3b	4b	5b	6b	7b	8b
H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al											Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Re	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	—	Rn
—	Ra	Ac	Th	Pa	U												

Die umrandeten Elemente reagieren mit einem Carbamat.

1a-Gruppe: Alkalimetalle zeigen mit disubstituierten Dithiocarbamaten keine sichtbare Reaktion.

2a-Gruppe: Keine sichtbare Reaktion. Ra wurde nicht untersucht.

3a-Gruppe: Aluminium, Scandium, Yttrium und Lanthan zeigen keine Reaktion. Die übrigen seltenen Erden standen zur Untersuchung nicht zur Verfügung.

4a-Gruppe: Titan, Zirkon, Thorium reagieren nicht. Hafnium stand nicht zur Verfügung.

5a-Gruppe: Niob und Tantal standen nicht zur Verfügung. Vanadium fällt sowohl in der vierwertigen als auch in der fünfwertigen Stufe mit (I), (II), (III). Verbindung (IV) gibt keine Fällung. Die Fällung mit (I) ist gelb bis braun, mit (III) weiß, mit (II) braun. Bei der Fällung mit (I) ist der Niederschlag beim fünfwertigen Vanadium heller, d. h. mehr gelb als beim vierwertigen. Die Fällungen mit (I), (II), (III) sind quantitativ; bei (IV) bleibt das Vanadium quantitativ im Filtrat. Bei p_H über 6 ist keinerlei Fällung mehr zu beobachten. Die mit (I), (II) und (III) erhaltenen Fällungen sind mit Chloroform ausschüttelbar.

6a-Gruppe.

Von den Elementen dieser Gruppe reagieren alle mit (I). Cr^{+3} und Cr^{-6} bilden einen hellblauen Niederschlag bei p_H 6. Der Niederschlag ist nach einigen Minuten quantitativ. Mit (II) gibt Cr^{+3} eine bläuliche, aber nicht quantitative Fällung, Cr^{+6} einen weißen, nicht vollständigen Niederschlag. Mit (III) reagiert Cr^{+3} weiß-gelblich, quantitativ nur im Bereich p_H 6—9, ebenso Cr^{+6} gelbgrün. (IV) reagiert mit Cr^{+3} gelbgrün, nicht quantitativ, Cr^{+6} gibt keine sichtbare Reaktion. Chromfällungen von (I) sind bei p_H 6 ausschüttelbar in Chloroform, nicht aber in Tetrachlorkohlenstoff.

* Herrn Dr.-Ing. *F. Pohl* danken wir für seine Mitarbeit bei den spektralanalytischen Prüfungen.

Mo^{+6}-Salze zeigen äußerst empfindliche und charakteristische Reaktion, die von p_H 2—6 quantitativ verläuft. Die Fällungen von (I), (III) und (IV) sind mit Chloroform ausschüttelbar, die mit (II) nicht. In Tetrachlorkohlenstoff sind Mo-Fällungen nicht quantitativ extrahierbar.

Wolframsalze reagieren nur bei p_H 1—2 und lassen sich aus solchen Lösungen extrahieren.

U^{+6}-Salze reagieren mit (I), (II), (III) und (IV) bei p_H 2—6 quantitativ. Die Fällungen von (I), (III) und (IV) sind bei p_H 6 quantitativ mit Chloroform extrahierbar.

Keine Extraktion mit Tetrachlorkohlenstoff.

7a-Gruppe.

Ein Rheniumsalz stand nicht zur Verfügung. Mn^{+2}-Salze bilden mit (I) weiße Niederschläge, die durch Autoxydation sofort in braun-violettes Mangan-III-Carbamat übergehen. Während der weiße Mangan-II-Niederschlag in der Wärme löslich ist, ist der braun-violette Mangan-III-Niederschlag bei Verwendung eines großen Überschusses an Reagens quantitativ und auch in der Hitze unlöslich. Mit (II), (III) und (IV) geben Mangansalze weiße quantitative Niederschläge, die nicht so stark autoxydabel sind wie die von (I). Mit Chloroform sind alle Fällungen von Mangansalzen, mit Ausnahme von (II) extrahierbar.

Über p_H 9 erfolgt keine Fällung.

8a-Gruppe.

Eisenmetalle.

Eisen-II-Salze bilden mit (I) nach einigem Stehen oder wenn die Reaktion bei zirka 70° C durchgeführt wird sofort, eine quantitative gelbbraune Fällung. An der Luft (z. B. am Filter) geht der Eisen-II-Niederschlag in den schwarzen Eisen-III-Komplex über. Mit (II) geben Eisen-II-Salze schwarze, mit (III) braune und mit (IV) blaugrüne Niederschläge. Die Niederschläge mit (I), (III) und (IV) sind mit Chloroform extrahierbar.

Eisen-III-Salze reagieren mit allen vier Reagenzien unter Bildung eines voluminösen, gut filtrierbaren schwarzen Niederschlages, der bei (II), (III) und (IV) sofort, bei (I) nach einigen Minuten oder durch Erhitzen bzw. Fällen in der Hitze quantitativ ist. Mit Ausnahme von (II) sind alle Niederschläge mit Chloroform ausschüttelbar. Alle Eisenfällungen gehen bei p_H 2—9 vor sich.

Kobaltsalze sowohl der zweiwertigen als auch der dreiwertigen Stufe geben mit allen vier Reagenzien flockige, schwarzgrüne, gut filtrierbare Niederschläge bei allen Wasserstoffionenkonzentrationen über $p_H = 2$. Es ist anzunehmen, daß der Kobaltkomplex in beiden Fällen das Kobalt dreiwertig enthält.

Nickelsalze geben in allen p_H-Bereichen in der Kälte und in der Hitze sofort quantitative Niederschläge in verschiedenen Farben: Mit (I) gelbgrün, mit (II) rotbraun, mit (III) gelbbraun, mit (IV) orange.

Kobalt- und Nickelfällungen sind mit Ausnahme von (II) mit Chloroform ausschüttelbar.

Platinmetalle.

Von den Platinmetallen wird das Palladium schnell und quantitativ in der Kälte und in der Hitze mit (I) in Form eines gelben Niederschlages gefällt. Die anderen Platinmetalle reagieren zwar mit (I), jedoch so langsam, daß die Reaktion analytisch kaum brauchbar ist. Bei (III) und (IV) liegen die Verhältnisse ebenso, so daß auch diese Reagenzien für die Platinmetalle nicht in Frage kommen. (II) reagiert mit Palladium, Platin, Ruthenium und Iridium überhaupt nicht.

1b-Gruppe.

Die Elemente dieser Gruppe liefern mit (I) quantitative Fällungen sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich. Die Fällungen treten sofort quantitativ ein und sind gut filtrierbar. Während Kupfer mit (I) und (II) dunkelbraune Fällungen gibt, sind die mit (III) und (IV) erhaltenen tief gelb. Die Fällungen mit (II) sind in der Hitze etwas löslich. Bei Silber zeigen (I) und (III) weiße, leicht gelbliche Niederschläge, (II) und (IV) braune. Gold fällt mit (I) und (II) gelb bis braun, mit (III) und (IV) orange. Bei den letzten beiden Fällungen ändert sich nach kurzer Zeit die Farbe bei (III) nach weißgelblich, bei (IV) nach weißbräunlich. Alle Fällungen dieser Gruppe mit Ausnahme der Niederschläge mit (II) sind mit Chloroform extrahierbar.

2b-Gruppe.

Alle Elemente dieser Gruppe fallen quantitativ. Zink fällt mit (II) und (III) allerdings erst nach einigen Minuten oder kurzem Erhitzen vollständig. Über p_H 9 fällt Zink nur unvollständig. Die Fällungen mit (I) sind bei allen drei Elementen weiß, ebenso die Fällungen mit (III). Die Fällungen mit (II) und (IV) sind bei Zink ebenfalls weiß, bei Cadmium gelblich, bei Quecksilber braun. Alle Niederschläge, mit Ausnahme der von (II) sind in Chloroform extrahierbar.

3b-Gruppe.

Von den Elementen dieser Gruppe wurde nur Thallium untersucht, da Gallium- und Indiumsalze nicht zur Verfügung standen; nach *Gleu* und *Schwab* tritt mit (I) eine Fällung auf[8]. Thallium-Fällungen sind sowohl in der einwertigen als auch in der dreiwertigen Stufe quantitativ. Thallium-I-Salze fallen mit (I) und (III) weiß, mit (II) und (IV) braun aus. Thallium-III-Salze fallen mit (I) gelb, mit (III) weiß, mit (II) und (IV) braun. Alle Verbindungen mit Ausnahme jener mit (II) sind mit Chloroform extrahierbar.

4b-Gruppe.

Während Zinn-II-Salze mit (I) ebenso wie Bleisalze rein weiße Niederschläge bilden, geben Zinn-IV-Salze mit demselben Reagens einen orangefarbenen Niederschlag. Es zeigt sich also auch hier wieder, daß bei höherwertigen Stufen eine Farbvertiefung eintritt. Mit (II) fällt Zinn sehr voluminös rotorange, mit (III) und (IV) gelb. Blei fällt mit (II) und (IV) braun, mit (III) weiß. Es zeigt also dasselbe Verhalten wie Silber und Quecksilber. Alle Niederschläge mit Ausnahme der von (II) sind mit Chloroform extrahierbar.

5b-Gruppe.

Während Arsen-V-Salze mit (II) und (IV) überhaupt nicht reagieren, bilden Arsen-III-Salze mit (I) und (III) bei p_H 2—6 weiße Niederschläge, die jedoch nicht vollständig sind. Antimon-III-Salze bilden mit (I) weiße Fällungen, die in der Hitze quantitativ sind, mit (II) rot-orange Fällungen, die schon in der Kälte vollständig sind. Die weißen Fällungen mit (III) und (IV) sind unvollständig. Antimon-III-Salz fällt bis $p_H = 9$. Antimon-V-Salze fallen in der Kälte nicht, in der Hitze nur teilweise und ganz langsam. Wismut fällt mit (I), (II), (III) und (IV) quantitativ in der Hitze bis $p_H = 9$. Die Fällungen sind mit (I) gelb, mit (II) rot-braun, mit (III) gelb, mit (IV) braun. Alle Niederschläge dieser Gruppe, mit Ausnahme der von (II), sind mit Chloroform ausschüttelbar.

6b-Gruppe.

Tellur-IV-Salze werden mit (I), (II), (III) und (IV) bei p_H 2—9 quantitativ gefällt. Selen-IV-Salze und Tellur-VI-Salze werden in der Kälte äußerst langsam und unvollständig, in der Hitze schneller, aber auch da nur unvollständig gefällt.

Tabelle 2. Farben der Sulfid- und Carbamatfällungen.

Ion	H_2S	(I)	(II)	(III)	(IV)	p_H-Bereich der Niederschlagsbildung mit I—IV
						ca.
Ag^{+1}	schwarz	weiß	braun	weiß	braun	2—14
As^{+3}	gelb	weiß	—	weiß	—	2—6
Au^{+3}	schwarz	gelb	braun	orange	orange	2—14
Bi^{+3}	schwarzbraun	gelb	braun	gelb	braun	2—9
Cd^{+2}	braungelb	weiß	weiß	weiß	weiß	2—14
Co^{+2}	schwarz	schwarz-grün	schwarz-grün	schwarz-grün	schwarz-grün	2—14
Cr^{-3}	—	blau	—	weißgelbl.	grüngelb	2—6
Cr^{+6}	—	blau	weiß	gelbgrün	—	2—6
Cu^{+2}	schwarz	braun	braun	gelb	gelb	2—14
Fe^{+2}	—	gelbbraun	schwarz	braun	blaugrün	2—9
Fe^{+3}	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	schwarz	2—9
Hg^{+2}	schwarz	weiß	braun	weiß	braun	2—14
Ir^{+3}	dunkelbraun	gelb	—	gelb	gelb	2—14
Mn^{+2}	lachs	braunviolett	weißgelblich	weiß	weiß	2—9
Mo^{+6}	braunschwarz	violett	braun	rotviolett	violett	2—9
Ni^{+2}	schwarz	gelbgrün	rotbraun	gelbbraun	orange	2—14
Os^{+4}	schwarz	ocker	braun	braun	grünschwarz	2—14
Pb^{+2}	schwarz	weiß	braun	weiß	braun	2—14
Pd^{+2}	schwarz	gelb	—	gelb	weiß	2—14
Pt^{+4}	braun	gelb	—	gelb	gelb	2—14
Rh^{+3}	braun	weißgelblich	gelb	weiß	weiß	2—14
Ru^{+3}	schwarz	braun	—	blaßgrün	gelbgrün	2—14
Sb^{+3}	orange	weiß	rotorange	weiß	weiß	2—9
Sn^{+2}	braun	weiß	rotorange	gelb	gelb	2—14
Se^{+4}	—	weiß	gelb	weiß	weiß	2—9
Te^{+4}	—	gelb	braun	braun	braun	2—9
Tl^{-1}	—	weiß	braun	weiß	braun	2—14
Tl^{+3}	—	gelb	braun	weiß	braun	2—14
U^{+6}	—	orange	weiß	weiß	weiß	2—6
V^{+4}		gelbbraun	gelblichbraun	weiß	—	2—6
V^{+5}		orange	braun	weiß	—	2—6
Zn^{+2}	weiß	weiß	weiß	weiß	weiß	2—14

Tabelle 3. Zusammenstellung der auf *Tüpfelplatten* erhaltenen pDa-Werte*.

Ion	(I)		(II)		(III)		(IV)	
	Tpl	Gpl	Tpl	Gpl	Tpl	Gpl	Tpl	Gpl
Ag^{+1}	3,8	4,9	5,3	5,3	3,3	5,3	5,3	5,3
As^{+3}	0	5,3	—	—	0	5,3	—	—
Au^{+3}	5,0	4,8	3,3	3,3	3,3	5,3	3,3	5,3
Bi^{+3}	4,6	5,3	5,3	4,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Cd^{+2}	0	5,3	0	4,3	0	5,3	0	4,3
Co^{+2}	5,3	5,3	6,6	6,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Cr^{+3}	4,3	4,3	—	—	3,3	4,3	4,3	4,3
Cr^{+6}	4,3	5,3	0	3,3	4,3	5,3	—	—
Cu^{+2}	6,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Fe^{+2}	5,3	4,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	4,3
Fe^{+3}	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Hg^{+2}	0	4,8	4,3	4,3	0	5,3	5,3	4,3
Ir^{+3}	4,0	4,3	—	—	3,3	3,3	3,3	3,3
Mn^{+2}	5,3	5,0	3,3	4,3	0	5,3	0	5,3
Mo^{+6}	7,3	6,3	5,3	5,3	7,3	6,3	7,3	7,3
Ni^{+2}	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Os^{+4}	4,6	5,3	4,3	3,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Pb^{+2}	0	5,6	5,6	5,3	0	5,3	5,3	5,3
Pd^{+2}	4,3	4,3	—	—	4,3	5,3	0	4,3
Pt^{+4}	3,7	4,3	—	—	3,3	4,3	3,3	4,3
Rh^{+3}	3,3	4,3	4,3	4,3	—	4,3	0	3,3
Ru^{+3}	5,3	5,3	—	—	4,3	4,3	4,3	4,3
Sb^{+3}	0	5,3	4,3	4,3	0	5,3	0	5,3
Sn^{+2}	0	5,3	4,3	4,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Se^{+4}	3,4	5,3	5,3	5,3	0	5,3	0	5,3
Te^{+4}	5,3	5,3	5,3	5,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Tl^{+1}	0	4,8	5,3	5,3	0	5,3	5,3	5,3
Tl^{+3}	5,3	5,3	5,3	5,3	0	5,3	5,3	5,3
U^{+6}	5,3	3,7	3,3	4,3	0	5,3	0	5,3
V^{+4}	6,3	6,3	4,3	3,3	0	5,3	—	—
V^{+5}	6,6	6,3	4,9	4,9	0	5,3	—	—
Zn^{+2}	0	5,3	0	3,3	0	5,3	0	3,3

* pDa = absolute Empfindlichkeit (s. *Rapport de la Commission des réactifs nouveaux, Union Internationale de Chimie pure et appliquée*[11], bzw. *H. Malissa*[10]).

Anmerkung: Tpl = Porzellantüpfelplatte
Gpl = Glastüpfelplatte
— = keine Reaktion.

Diese Tabelle zeigt deutlich, daß es in den meisten Fällen vorteilhafter ist, auf einer Glastüpfelplatte zu arbeiten, da man hier die Möglichkeit hat, durch Wahl entsprechender Kontrastpapiere z. B. auch weiß gefärbte Niederschläge zu beobachten.

Tabelle 4. Zusammenstellung der auf *Tüpfelpapier* erhaltenen pDa-Werte*.

Ion	(I)		(II)		(III)		(IV)	
	601	589	601	589	601	589	601	589
Ag^{+1}	3,6	3,6	5,3	5,3	3,3	3,3	3,3	3,3
As^{+3}	0	0	—	—	0	0	—	—
Au^{+3}	5,0	5,0	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Bi^{+3}	5,3	5,0	4,6	4,6	4,3	4,3	5,3	5,3
Cd^{+2}	0	0	0	0	0	0	0	0
Co^{+2}	5,3	5,3	6,6	6,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Cr^{+3}	4,3	4,3	**	**	3,3	3,3	4,3	4,3
Cr^{+6}	4,3	4,3	0	0	4,3	4,3	—	—
Cu^{+2}	6,3	6,3	5,3	5,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Fe^{+2}	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Fe^{+3}	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Hg^{+2}	0	0	4,3	4,3	0	0	5,3	5,3
Ir^{+3}	4,0	3,7	—	—	3,3	3,3	3,3	3,3
Mn^{+2}	5,3	4,6	3,3	3,3	0	0	0	0
Mo^{+6}	7,3	7,3	5,3	5,3	7,3	7,3	7,3	7,3
Ni^{+2}	5,3	5,0	5,3	5,3	5,3	5,3	5,6	5,3
Os^{+4}	4,8	4,7	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Pb^{+2}	0	0	5,6	5,3	0	0	5,3	5,3
Pd^{+2}	4,6	4,4	—	—	4,3	4,3	0	0
Pt^{+4}	4,0	4,0	—	—	3,6	3,6	3,3	3,3
Rh^{+3}	3,3	3,3	4,3	4,3	0	0	0	0
Ru^{+3}	5,3	5,3	—	—	4,3	4,3	4,3	4,3
Sb^{+3}	0	0	4,3	4,3	0	0	0	0
Sn^{+2}	0	0	4,3	4,3	5,3	5,3	5,3	5,3
Se^{+4}	3,8	3,8	5,3	5,3	0	0	0	0
Te^{+4}	5,0	5,0	5,3	5,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Tl^{+1}	0	0	5,3	5,3	0	0	5,3	5,3
Tl^{+3}	5,3	5,3	5,3	5,3	0	0	5,3	5,3
U^{+6}	5,6	5,3	3,3	3,3	0	0	0	0
V^{+4}	6,3	5,6	3,3	3,3	0	0	—	—
V^{+5}	6,3	5,6	4,9	4,9	0	0	—	—
Zn^{+2}	0	0	0	0	0	0	0	0

* Siehe Fußnote Tabelle 3.
** Geringe Reaktion.

Anmerkung: 601 = Tüpfelpapier Schleicher und Schüll Nr. 601
589 = Filtrierpapier Nr. 589
— = keine Reaktion.

Wenn Unterschiede im pDa-Wert auftreten, so ist immer der auf Tüpfelpapier Schleicher und Schüll 601 erhaltene höher; d. h. die Reaktion ist hier empfindlicher.

Tabelle 5. Zusammenstellung der im *Spitzröhrchen* erhaltenen pDa-Werte*.

Ion	(I)	(II)	(III)	(IV)
Ag^{+1}	5,3	5,3	6,3	5,3
As^{+3}	5,3	—	5,3	-
Au^{+3}	5,3	3,3	6,3	5,3
Bi^{+3}	5,3	5,3	6,3	5,3
Cd^{+2}	5,7	4,3	6,3	4,3
Co^{+2}	6,5	6,3	6,3	6,3
Cr^{+3}	5,3	—	5,3	6,3
Cr^{+6}	6,0	4,3	5,3	–
Cu^{+2}	6,9	6,3	6,3	5,3
Fe^{+2}	6,3	6,3	5,3	5,3
Fe^{+3}	6,3	6,3	6,3	6,3
Hg^{+2}	5,3	4,6	5,3	5,3
Ir^{+3}	4,6	—	5,3	4,3
Mn^{+2}	5,7	5,3	6,3	4,3
Mo^{+6}	7,3	6,3	7,3	7,3
Ni^{+2}	7,3	5,3	5,3	5,3
Os^{+3}	6,3	5,3	6,3	6,3
Pb^{+2}	6,0	6,3	6,3	6,3
Pd^{+2}	5,3	—	5,3	4,3
Pt^{+4}	4,6	—	5,3	5,3
Rh^{+3}	4,3	4,3	5,3	4,3
Ru^{+3}	6,3	—	6,3	4,3
Sb^{+3}	5.7	5,3	5,3	5,3
Sn^{+2}	6,0	5,3	6,3	6,3
Se^{+4}	5,3	5,3	5,3	5,3
Te^{+4}	5,3	3,3	4,3	4,3
Tl^{+1}	5,3	6,3	6,3	5,3
Tl^{+3}	6,3	6,3	6,3	5,3
U^{+6}	6,0	4,3	6,3	4,3
V^{+4}	7,3	4,3	5,3	—
V^{+5}	7,6	5,3	5,3	—
Zn^{+2}	5,6	4,3	6,3	3,3

* Siehe Fußnote Tabelle 3.

Dem Kurator des Institutes für Mikrochemie und Geochemie, Herrn Prof. Dr.-Ing. *G. Gorbach* sei für sein Interesse und seine Förderung, den Firmen Svenska Metallverken (Västerås/Schweden) und Vacuumschmelze Heareus (Hanau/Deutschland) für die finanzielle Unterstützung herzlichst gedankt.

Zusammenfassung.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, welche Metallionen außer denen des Kupfers mit disubstituierten Dithiocarbamaten reagieren, wie groß die Empfindlichkeit dieser Reaktionen ist und inwieweit sie sich als Grundlage für quantitative Trennungen eignen. Darüber hinaus

wurde das Verhalten verschiedener disubstituierter Dithiocarbamate gegenüber Metallsalzlösungen unter den verschiedensten Bedingungen untersucht.

Abgesehen von den guten Trennungsmöglichkeiten, die diese Stoffe bieten, zeigten sich weitere Vorteile. Diese Reagenzien sind leicht darstellbar. Sie liefern in den meisten Fällen gut kristallisierbare Salze und sind in wäßriger Lösung sehr beständig. Die Niederschläge flocken meist gut aus und sind gut filtrierbar bzw. zentrifugierbar. Wie bei den Metallsulfiden treten auch bei den Metalldithiocarbamaten zum Teil sehr charakteristische Farben auf. Im Durchschnitt sind die Niederschläge jedoch heller gefärbt als die entsprechenden Sulfide. Sie sind teilweise in organischen Lösungsmitteln gut löslich und aus der wäßrigen Phase extrahierbar. Die Extrahierbarkeit ist jedoch bei den verschiedenen disubstituierten Dithiocarbamaten unterschiedlich. Auch ist sie in einigen Fällen vom p_H-Wert abhängig.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen wurden bei der Abtrennung von Aluminium und Titan aus Kupfer- bzw. Eisenlegierungen ausgewertet. Durch negative Selektion war es möglich, die die Oxinfällung störenden Elemente abzutrennen.

Summary.

This study dealt with discovering which metal ions, in addition to copper, react with disubstituted dithiocarbamates; how sensitive these reactions are; to what extent they are suited to serve as the basis of quantitative separations. Furthermore, a study was made of the behavior of other disubstituted dithiocarbamates toward metal salt solutions under the most varied experimental conditions. Aside from the excellent separation possibilities which these materials offer, there were other advantages. The reagents are easy to prepare. In most instances, they yield well crystallizing salts and are very stable in aqueous solution. Usually the precipitates coagulate well, and are readily filtered or centrifuged. As in the case of the metal sulfides, the metal dithiocarbamates exhibit characteristic colors in some cases. In general, the colors of the precipitates are more brightly colored than the corresponding sulfides. Some of them are quite soluble in organic liquids and can be extracted from the water phase. The extractability however varies with the different dithiocarbamates; it is dependent on the p_H value in some cases.

Résumé.

Dans le cadre de ce travail, on a expérimenté quels ions métalliques, en dehors de ceux du cuivre, réagissaient sur les dithiocarbamates disubstitués et quelles étaient les limites de sensibilité de ces réactions aussi loin qu'on peut pousser les séparations quantitatives. De plus, on a étudié le comportement de différentes dithiocarbamates disubstitués vis-à-vis de solutions de sels métalliques, dans les conditions les plus variées. En dehors des excellentes possibilités de séparation que présentent ces substances, il y a encore d'autres avantages. Les réactifs sont facilement accessibles; ils conduisent dans la majorité des cas à des sels bien cristallisés et sont très stables en solution

aqueuse. Les précipités se rassemblent bien, se filtrent et se centrifugent convenablement. Comme les sulfures métalliques, les dithiocarbamates se présentent souvent avec des teintes caractéristiques; généralement, les précipités sont plus clairs que les sulfures correspondants. La plupart sont bien solubles dans les dissolvants organiques et extractibles de la phase aqueuse; cette extractibilité est différente pour les divers dithiocarbamates substitués; de même dans quelques cas, elle dépend du p_H.

Les résultats de ces recherches ont été appliqués à la séparation du fer et du titane à partir des alliages de cuivre ou de fer. Il a été possible d'éliminer par sélection négative les éléments gênants pour la précipitation par l'oxine.

Literatur.

[1] *M. Delépine*, C. r. acad. sci., Paris **146**, 981 (1908).
[2] *P. Callan* und *J. Henderson*, Analyst **54**, 650 (1928).
[3] *H. W. Moseley*, *A. G. Rohwer* und *M. G. Moore*, Science **79**, 507 (1934).
[4] *T. P. Hoar*, Analyst **62**, 657 (1937).
[5] *F. J. Welcher*, „Organic Analytical Reagents", Vol. 4. D. Van Nostrand & Co., New York, 1948, S. 84.
[6] *G. Scacciati*, Chim. e ind. **17**, 592 (1935).
[7] *Y. A. Chernikhov* und *A. B. Dobkina*, Zavodskaja Laboratorija **15**, 906 (1949).
[8] *K. Gleu* und *G. Schwab*, Z. angew. Chem. **62**, 320 (1950).
[9] *F. Feigl*, „Qualitative Analysis by Spot Tests" Elsevier Publishing Co., New-York-Amsterdam, 1947.
[10] *H. Malissa*, Mikrochem. **38**, 33 (1951).
[11] Rapport de la Commission des réactifs nouveaux, Mikrochem. **38**, 601 (1951).

Department of Chemistry, The University of Birmingham, England.

The Determination of Metals in Organic Compounds.

A Review.

By

R. Belcher, D. Gibbons and A. Sykes.

(Received August 11, 1952.)

Methods for the determination of metals in organic compounds are generally described very briefly in the standard text-books of microchemical analysis. Since a considerable number of organic compounds containing a variety of metals has been synthesised, methods of analysis would seem to be of some importance and, indeed, a survey of the literature indicates that far more methods have been described than the text-book treatment would suggest.

At first sight it would seem that a simple mineralisation, followed by a standard finish, would be all that is necessary; but an examination of the methods which have been applied indicates that the procedure may not necessarily be as simple as this, because certain types of compounds behave anomalously. For example losses by volatilisation can occur during mineralisation, or products of decomposition may be formed which can interfere with the final determination.

Since the present authors were interested in the determination of a number of metals in organic compounds, a research of the literature was undertaken and the number of methods described was found to be far more extensive than had been anticipated. Accordingly, the work is now presented here as a comprehensive review of the subject.

Sodium.

Tabern and *Shelberg*[1] found that the commonly accepted sodium sulphate (sulphated ash) method was unsatisfactory for many organic sodium salts especially barbiturates; these findings were supported by *Collins*[2]. In the case of barbiturates, they found that if the organic matter was first removed by acidification and extraction, the sulphated

ash determination was then satisfactory, but the method became tedious. Accordingly the salt was titrated electrometrically with 0.1 *N* hydrochloric acid, 0.1 ml of which produced a p_H change of several units at the end point.

It was claimed later by *Martin*[3] that complete conversion to the sulphate can be obtained in the sulphated ash method by heating the compound, contained in a platinum boat, in a stream of oxygen and sulphur dioxide.

The general method now appears to consist of ashing the compound by careful ignition, extracting with diluted acid, evaporating to dryness, and dissolving the residue in water. The sodium can then be precipitated as the magnesium[1], or zinc[4,5], uranyl acetate using the standard procedure of *Kahane*[6] or *Barber* and *Kolthoff*[7] respectively, the precipitate being weighed or titrated in the usual way.

Holmes and *Kirk*[8], in a drop scale method, have succeeded in reducing the uranyl salt with cadmium, followed by titration with ceric sulphate. This method gave results accurate to $\pm$ 1% for 0.13–4.13 mg of sodium, and *Hallett*[5] has suggested that the method may be applied to the analysis of organic compounds.

Potassium, especially in high concentrations, interfered in these methods and was generally removed as the sparingly soluble acid tartrate[4].

Potassium.

The determination of potassium by precipitation as potassium sodium cobaltinitrite has been widely studied, but the results are inaccurate and not reproducible, because the precipitate is of variable composition, unless very carefully controlled conditions are used.

The most reliable method, after preliminary mineralisation, appears to be precipitation and weighing as the chlorplatinate[9]. One modification of this method was based on the following reactions, and was devised by *Shohl* and *Bennett*[10].

$$K_2PtCl_6 + 6\,KI = K_2PtI_6 + 6\,KCl$$
$$K_2PtI_6 + 2\,Na_2S_2O_3 = K_2PtI_4 + 2\,NaI + Na_2S_4O_6.$$

Bullock and *Kirk* preferred to reduce the precipitate with metallic magnesium in neutral solution; the chloride ion produced was then titrated with silver nitrate[11].

Lithium.

Very little work has been done on the determination of lithium in organic compounds. *Gilman* and *Haubein*[12], however, have used a modification of the method of *Ziegler*, *Crössman*, *Kleiner* and *Schäfer*[13], in

which alkyl lithium compounds, in admixture with other lithium compounds, were determined by differential titration of two aliquots after hydrolysis; one for the total lithium hydroxide and the other for the lithium hydroxide produced by the destruction of the alkyl compounds. In the modified method the lithium alkyl is removed by reaction with benzyl chloride. This method is not suitable for the determination of aryl lithium compounds, lithium methyl, and phenyl ethynyl lithium, the last two being insufficiently reactive. The solution of the alkyl lithium compound is filtered[14] through sintered glass in an atmosphere of nitrogen, and an aliquot is titrated with standard acid to obtain the total alkali. Another aliquot is added to 10 ml of dry ether containing 1 ml of benzyl chloride; after standing for one minute the mixture is titrated with standard acid. Vigorous shaking is necessary near the end-point, because the aqueous layer tends to change colour before the ethereal layer.

Rubidium and Caesium.

Since few organic compounds containing the above metals have been prepared, references to methods of analysis are scanty. *Roth*[15] described a micro-method with a gravimetric finish, the metals being weighed as their sulphates.

The sample is heated with concentrated sulphuric acid in a platinum crucible, contained in a platinum dish to reduce any losses due to creeping. Evaporation to dryness is usually sufficient to destroy the organic material and to leave the metal in the form of its sulphate. Some difficulty is often encountered in obtaining complete conversion to the neutral sulphate; hence heating the residue to redness for about ten minutes is preferred to treating with solutions of ammonia and ammonium carbonate.

Magnesium.

No methods appear to be available other than those suggested by *Hallett*[5]. After mineralisation, presumably by one of the methods of *Tabern* and *Shelberg*[24], gravimetric determination as magnesium ammonium phosphate is satisfactory for amounts of magnesium less than 1 mg. Ignition to the pyrophosphate is not necessary[16]. Some workers used this method and obtained results accurate to $\pm$ 0.5% on 0.5 mg amounts[17].

Precipitation with 8-hydroxyquinoline has also been applied, but calcium interferes if present in amounts greater than 0.04 mg per 5 mg of magnesium[18].

Calcium.

The method of *Rappaport* and *Rappaport*[19] can, according to *Hallett*[5], be applied to the determination of calcium in organic compounds. In

this method, the calcium is precipitated as the oxalate, which is then oxidised with standard ceric sulphate and the excess back titrated with standard sodium thiosulphate solution, after the addition of potassium iodide[20].

Lindner and *Kirk*[21] have titrated the calcium oxalate directly with ceric sulphate solution. Titration with potassium permanganate solution, and even direct weighing, have also been employed.

Barium.

Kiliani[22] has determined barium in the barium salts of polyhydroxy acids of the sugar group. Barium sulphate formed colloidal mixtures with these salts, but this difficulty was overcome by precipitation as the oxalate. About twice the calculated quantity of oxalic acid (1 : 12) was added, followed by sufficient 95% alcohol to give a final mixture containing 50% alcohol. The precipitate was dried on the filter paper at 100°. If any humin-like substances were present, these were carried down and firmly held by the precipitate. In these cases the precipitate was converted to the carbonate by gentle ignition.

Both barium and calcium, like sodium and potassium, have been determined as the sulphates by heating the organic compound with concentrated sulphuric acid in a platinum boat, contained in a platinum cylinder to prevent losses by creeping[23].

Strontium.

After suitable ashing, presumably by one of the procedures of *Tabern* and *Shelberg*[24], *Hallett*[5] suggests that the strontium be determined as the carbonate or sulphate by the methods of *Strebinger* and *Mandl*[25] or *v. Zombory*[26]. Otherwise very little attention appears to have been paid to the analysis of organo-strontium compounds.

Boron.

Several methods have been described for the determination of boron in organic compounds. Most of these employ a titrimetric finish, with sodium hydroxide and phenolphthalein, in the presence of mannitol.

The titration is carried out in two stages. The solution is neutralised approximately to phenolphthalein, mannitol is added and the decolourised solution titrated with 0.01 *N* sodium hydroxide solution to the usual permanent pink colour.

There are two main methods of decomposing the compound:—wet combustion and fusion.

Bowlus and *Nieuwland*[27] used an acid attack, the compound being heated with fuming nitric acid in a sealed tube at 200° for two hours. *Roth*[28] preferred a sulphuric acid attack, in the presence of methyl alcohol,

the boron being distilled off as methyl borate, which was collected in sodium hydroxide solution and the solution was then neutralised and titrated as already described. This method gave results accurate to 1%.

Aqueous hydrogen peroxide, in the presence of dilute alkali, effects a complete de-alkylation of tri-*n*-butyl borine giving boric acid and *n*-butyl alcohol. The reaction is rapid and quantitative, and forms the basis for a convenient method of determining boron in organic compounds[29]. This was applied by *Snyder*, *Kuck* and *Johnson*[30], particularly for alkyl borines, which explode in contact with sodium peroxide and so could not be analysed by means of the Parr bomb.

The sample was refluxed for about twenty minutes with 30% hydrogen peroxide and dilute sodium hydroxide solution. The solution was evaporated in a nickel crucible on a steam bath, and finally on a sand-bath at 140°, until it solidified. The purpose of evaporating to dryness was to convert any organic acids, formed in the oxidation, to carbonate. The solid was dissolved in water, and the solution filtered, acidified with 3 *N* hydrochloric acid and refluxed in an atmosphere of nitrogen. The boric acid was then titrated as before.

Roth[28] fused the boron compound with anhydrous sodium carbonate in a platinum crucible, dissolved the melt in hydrochloric acid, and then proceeded in the usual way. He recommended that before addition of the mannitol the solution should be boiled and the flask fitted with a soda-lime tube to prevent the reabsorption of carbon dioxide. This facilitated the final titration.

The Parr bomb has also been applied to the determination of boron[30]. The usual oxidant mixture is employed, the melt from the bomb being dissolved in water, acidified with 3 *N* hydrochloric acid and refluxed for about twenty minutes under nitrogen. The boric acid is then titrated as before.

Morgan and *Tunstall*[31] determined boron in boron β-diketone difluorides, by an adaptation of the method of *Jones*[32]. The boron β-diketone difluoride was completely hydrolysed with aqueous potassium hydroxide, the solution filtered and acidified with hydrochloric acid. Barium chloride was then added to precipitate fluoride and carbonate, and the acid was destroyed by the addition of potassium iodide and sodium iodate, the liberated iodine being removed with concentrated thiosulphate solution using starch as indicator. As in the previous case the boric acid was titrated with sodium hydroxide in the presence of mannitol.

Kraus and *Brown* used a similar attack[33] in the analysis of alkyl amino derivatives of boron trifluoride. They simply neutralised the resulting solution to methyl red with 0.1 *N* hydrochloric acid and then titrated the boric acid in the usual way.

According to *Pflaum* and *Wenzke*[34], special difficulties arise when boron and fluorine are present together, especially if both elements have to be determined. Fusion with alkali carbonates is usually insufficient to decompose the compound, and there is often some loss by volatilisation. The use of the Parr bomb is by far the best method, but boron trifluoride derivatives react instantly with the fusion mixture and so have to be weighed in gelatin capsules.

The presence of boron interferes with the precipitation of fluorine as calcium fluoride, unless the carbonate and alkali are first removed by boiling the solution with ammonium chloride, but the latter then interferes with the end-point of the boric acid titration by its buffering action. This difficulty is overcome by boiling the solution with sodium hydroxide to remove the ammonia after the fluoride has been precipitated, and filtering off the calcium hydroxide which forms. The boric acid is then determined by the standard procedure.

Thallium.

Christie and *Menzies*[35] and also *Groll*[36] determined thallium by precipitation as the iodide. The latter worker decomposed the sample with fuming nitric acid and evaporated to dryness. The residue was dissolved in water, reduced with ammonium bisulphite, and again evaporated to dryness in the presence of sulphuric acid. The thallium sulphate was converted (by the method of *Fresenius*[37]) to the iodide, which was filtered and weighed.

The metal has also been determined by precipitation with potassium dichromate, the sample again being decomposed with fuming nitric acid, evaporated to dryness, and the residue redissolved in water[38].

Nametkin and *Melnikov*[39] have determined thallium by decomposing the sample with concentrated sulphuric acid and potassium permanganate at about 80°. After the excess permanganate had been destroyed, bromine was added, and the excess removed with a 5% phenol solution. Potassium iodide was added and the liberated iodine titrated with sodium thiosulphate solution.

Silicon.

According to *McHard, Servais* and *Clark*[40], there is no satisfactory universal method for the determination of silicon in organic compounds. The methods which are available can, however, be divided into two groups:—wet oxidation and bomb methods.

Regarding the wet oxidation methods, *Ridge* and *Todd*[41], state that the chief difficulties encountered in silica analyses lie in the formation of carborundum[42] and in the hygroscopic nature of the silica residue[43]. Volatility of tetraethyl silane[44], and moisture sensitivity are additional disadvantages in some cases.

The wet oxidation methods are very numerous, but they can be conveniently summarised as in Table I:

Table I.

Reagent	References	Comments
Concentrated sulphuric acid.	(44), (45), (46)	If sufficient is used no carborundum is formed.
Fuming sulphuric acid.	(40)	Can only be applied to high boiling compounds unless micro-Kjeldahl flasks are used, and the free carbon has then to be oxidised, with perchloric or nitric acid, before the final ignition.
Sulphuric acid and potassium permanganate.	(47)	The product is leached with hydrochloric acid and the silica filtered off.
Concentrated sulphuric and nitric acid.	(45), (48)	
Fuming sulphuric and nitric acid.	(49)	Both the oxidation and the final ignition (at 800°) are carried out in a "Vycor" Kjeldahl flask.
Fuming nitric acid.	(50)	The oxidation is followed by solution of the residue in alkali and re-precipitation.
60% perchloric acid.	(51)	This is for relatively non-volatile compounds. In some cases a little nitric acid is also used.
Concentrated hydrochloric acid.	(52)	This is preceded by gelation with ammonia solution.
7% ammonia solution.	(42)	

Ridge and *Todd*[41] found that concentrated sulphuric acid was the best reagent. The sample, containing 0.10–0.15 g of silica, was heated in a platinum dish with 5–10 ml of 98% sulphuric acid over a low flame, until all fumes had been driven off. The sample was then heated over a Meker burner, and finally in a muffle furnace at 850° for one hour. By using an aperiodic balance, the weight of the silica was obtained before it had absorbed any water.

In the case of volatile substances, the sulphuric acid was placed in the dish first, the whole weighed, the sample added, the whole weighed again and the ignition then effected in the usual way.

Readily hydrolysable substances were weighed by difference in a "W"-shaped glass tube fitted with a capillary and a rubber bulb.

Of the bomb methods, the most successful analyses have been carried out with Parr bombs[53], the silica being determined, after fusion, by the classical dehydration with hydrochloric and perchloric acids. This, however, takes about 24 hours and so *McHard, Servais* and *Clark* recommended the volumetric oxine method of *Wolynetz*[54] and *Merz*[55] and also the gravimetric oxine method of *Wolynetz* (l. c.).

The volumetric method was based on the formation of the silicomolybdic acid complex, which then reacted with the excess oxine to give a precipitate insoluble in dilute hydrochloric acid. The precipitate contained four moles of oxine, one of silica and twelve of molybdate. After filtration, the excess oxine was back-titrated with a bromate-bromide solution.

Merz dismissed *Wolynetz*'s gravimetric procedure as being too tedious, but *McHard, Servais* and *Clark* recommended it because of its greater accuracy. The oxine-silicomolybdic acid precipitate was dried and ignited to constant weight to give a residue containing one mole of silica to twelve of molybdate.

Germanium.

In the majority of the recorded methods for the determination of germanium, the compound is digested with a suitable reagent and the metal converted to the oxide, often with the intermediate formation of the sulphide, and weighed.

Dennis and *Hance*[56] dissolved the compound in cold, fuming nitric acid, added sulphuric acid and ammonium persulphate, and heated the mixture gently until the reaction ceased. They then ignited the residue in a platinum dish to give germanium dioxide. The oxide was redissolved in alkali, the solution acidified, and the sulphide precipitated by hydrogen sulphide. The sulphide was redissolved in ammonia solution and, after the excess ammonia had been boiled off, the solution was evaporated to dryness in the presence of concentrated nitric acid. The residue was then ignited and weighed as germanium dioxide.

Morgan and *Drew*[57] digested the compound with concentrated sulphuric acid, diluted the solution with water, and then saturated it with hydrogen sulphide. The solution was allowed to stand for a day, after which the precipitated sulphide was filtered and converted to the oxide. This method is obviously very time-consuming and a much quicker

procedure is that developed by *Tabern* and *Shelberg*[24], who oxidised the compound with 30% hydrogen peroxide and concentrated sulphuric acid in a Kjeldahl flask, precipitated the sulphide and converted it to the oxide by the usual methods.

Kraus and *Brown*[58], and *Bauer* and *Burschkies*[59], favoured digestion of the germanium compound with fuming nitric acid and fuming or concentrated sulphuric acid. The excess acids were boiled off and the residue ignited at a dull red-heat to germanium oxide.

Digestion of the sample with nitric and sulphuric acids was also employed by *Geilmann* and *Brünger*[60]. After the digestion they added hydrochloric acid and distilled off the germanium as its chloride in a stream of carbon dioxide, the distillate being collected in 3 *N* hydrochloric acid. (In the presence of arsenic or selenium the distillation was effected in an atmosphere of chlorine.) The metal was precipitated as its sulphide, which was then oxidised with hydrogen peroxide in ammonia, and after neutralisation, was reprecipitated as a complex pyrido-molybdate. This gave a very favourable weighing factor.

Antimony.

As far as can be ascertained the first recorded method for the determination of antimony in organic compounds was that of *Schmidt*[61]. He mixed the compound with sodium chloride and sodium bisulphate, and heated this mixture with concentrated sulphuric and nitric acids in a Kjeldahl flask. Further treatment of this solution brought it to a state where the metal could be determined by titration with standard iodine solution. Later a method, applicable on the semi-micro scale, was developed by *Ghosh*[62]. He digested the compound with sulphuric acid and potassium sulphate, diluted the solution with water, made it alkaline with sodium hydroxide and then just acid with tartaric acid. Finally, sodium bicarbonate solution and starch were added before the titration with 0.01 *N* iodine solution.

The metal has also been determined gravimetrically as the sulphide after digestion with sulphuric acid and 30% hydrogen peroxide[24].

Schulek and *Wolstadt*[63] have described a method for the determination of arsenic and antimony when the two elements occur together in the same compound or mixture of compounds. The organic matter is destroyed with sulphuric acid and hydrogen peroxide, after which the arsenic is distilled off as arsenic trichloride. The antimony remains in the solution and is titrated with potassium bromate solution in the presence of potassium bromide and tartaric acid. This method has also been used more recently, and in a very slightly modified form, by *Tsuda* and *Sakamato*[64].

Bismuth.

Tallantyre[65] determined bismuth in medicinal compounds or preparations by warming the organic material with hydrochloric acid until all the solid had dissolved. Formaldehyde and 10% sodium hydroxide solution were added, and the bismuth was precipitated as the metal according to the reaction:

$$2\ Bi(OH)_3 + 3\ HCHO + 3\ NaOH = 2\ Bi + 3\ HCOONa + 6\ H_2O.$$

The precipitated metal was weighed as such.

Bismuth can also be determined as the sulphide by the method of *Tabern* and *Shelberg*[24] and by that of *Lun Tseng* and *Wang*[66]. The latter workers broke down the organic compound by heating in a Parr bomb.

Masino[67] has also used a wet decomposition, the sample being treated with perchloric acid followed by a mixture of nitric and sulphuric acids. The metal was precipitated as the sulphide as above, but was then dissolved in excess silver nitrate which was back-titrated with potassium thiocyanate.

Bismuth in organic bismuth salts has been determined as bismuth phosphate by several workers[68, 69, 70]. The salt is dissolved in nitric acid and the phosphate introduced as the sodium or ammonium salt.

Tin.

Gilman and *King*[71] have described a method for the determination of tin in organo-tin compounds. They showed that the use of fuming sulphuric and fuming nitric acids was applicable to the analysis of non-volatile organo-tin compounds, but was valueless when applied to a wide range of compounds because of the loss of material by volatilisation. It is interesting to note that *Krause* and *Becker* have also used this acid mixture for the analysis of aryl tin compounds[72]. However, because of the lower volatility of organo-tin halides, their smooth oxidation to stannic oxide and their ready formation by the action of a halogen on other organo-tin compounds, *Gilman* and *King* treat the compound with bromine in carbon tetrachloride before it is oxidised to stannic oxide by the acid mixture.

About 0.5 g of sample is shaken with bromine in carbon tetrachloride, and the acid mixture is then added dropwise with further shaking. More acid is added as the oxidation proceeds, and the solution is then heated to remove nitrogen oxides and carbon tetrachloride. The heating is continued until all the acid has been expelled. Finally, intense heat is applied, and the residue of stannic oxide ignited to constant weight.

Hallett[5] suggests the method of *Höltje*[73] for the iodometric determination of tin in amounts of 1 mg or less.

Lead.

Polis[47, 74, 75] determined the lead in non-volatile aryl lead compounds as the sulphate after decomposing the organic compound with concentrated sulphuric acid and oxidising with potassium permanganate. *Treadwell* and *Hall*[75] also recommended decomposition, in a crucible, with concentrated sulphuric acid and weighing as lead sulphate, but there was a grave risk of loss of material by spattering.

Grüttner and *Krause*[77] determined the lead as lead bromide after decomposing the compound with a 30% solution of bromine in carbon tetrachloride. They used the Carius method of decomposition for volatile compounds. Their method has been modified by *Calingaert*[78] to make it applicable to all volatile and non-volatile organo-lead compounds. A ten-fold excess of carbon tetrachloride is added to the sample and, after cooling in ice, the compound is decomposed by the addition of a large excess of a 10% solution of bromine in carbon tetrachloride. The solution is heated almost to dryness on a water-bath and the resulting lead bromide boiled for a few minutes with absolute ethyl alcohol. After cooling, the precipitate is filtered, washed, dried and weighed.

Other workers have estimated the lead in lead tetraethyl (and in petrol) by decomposing with bromine in carbon tetrachloride and acidifying with sulphuric acid to form lead sulphate, which was determined in the usual way[79]. *Edgar* and *Calingaert*[80] have applied two other finishes to this method. They have redissolved the lead bromide in ammonium acetate and precipitated the lead as chromate. They have also titrated the hot solution of lead bromide in ammonium acetate with molybdate solution, using tannic acid as an external indicator.

Gilman and *Robinson*[81] have developed a method applicable to aryl- and aryl-alkyl-lead compounds but not to the more volatile compounds which contain only alkyl groups. In this method the sample is warmed with concentrated sulphuric acid until it has all been decomposed, and then stronger heat is applied until fumes are evolved. After cooling to 80°, concentrated nitric acid is added, and the mixture heated again until white fumes are evolved. Water is added, and the remaining nitric acid boiled off. Finally, after the addition of more water and 95% ethyl alcohol, the lead sulphate is filtered, washed, dried and weighed.

A more recent method has been developed involving a titrimetric finish[82]. In this, the sample is digested with nitric acid, and heated until the evolution of nitrogen oxides ceased. Water is added, followed by 4 *N* ammonia solution to precipitate lead hydroxide. 10% acetic acid is added to give a clear solution, and the lead is precipitated as chromate by a 1% dichromate solution. The lead chromate is filtered off, transferred to a flask with warm dilute hydrochloric acid, and the

solution cooled and titrated with 0.1 *N* ferrous ammonium sulphate using ferrous phenanthroline as an external indicator.

Hein, Klein and *Mesée*[83] have titrated the lead in such compounds as lead tetraethyl and lead tetraphenyl with iodine in a suitable solvent. Alternatively a known excess of iodine is added and then back-titrated with sodium thiosulphate. It was reported that the end-point is rather difficult to detect unless the conditions were controlled very carefully.

Selenium and Tellurium.

The determination of selenium in organic compounds may conveniently be divided into three sections:—wet oxidations, bomb methods and combustion methods. Of these, a wet oxidation and a bomb method have also been applied to the determination of tellurium.

I. Wet Oxydation Methods.

a) *Nitric acid attack.*

One of the earliest methods was that of *Michaelis* and *Röhmer*[84], who heated the compound with fuming nitric acid, refluxed the product with concentrated hydrochloric acid to remove the excess nitric acid, and then precipitated the selenium as the metal by reduction with sodium sulphite.

A similar attack was used by *Lyons* and *Shinn*[85], but they removed the excess nitric acid by evaporating to dryness in the presence of silver or zinc nitrates to prevent loss of selenious acid. The residue was then redissolved in dilute hydrochloric acid, the selenium being precipitated as above.

As an alternative finish, they reduced the acid solution with excess of 0.1 *N* sodium thiosulphate and back-titrated with standard iodine solution.

Frerichs[86] oxidised the compound as already described, but then converted the selenium to silver selenite, which was filtered off, redissolved and the silver determined titrimetrically. *Becher* and *Meyer*[87] did the same, but weighed the silver selenite instead of titrating it.

Many of the ordinary methods for the determination of selenium were reviewed by *Bradt* and *Lyons*[88] who showed them to be unsuitable in the case of organic compounds. They recommended a new method[89], but in this case, the compound was heated with nitric acid in a sealed tube as in the Carius method for the determination of halogens. The resulting solution was titrated with silver nitrate by the *Mohr* method, using sodium chromate as external indicator. This method can, of course, only be used when the selenium compound contains no halogens.

Drew and *Porter*[90] used the Carius tube method on the micro-scale, the resulting solution being washed into a boiling tube with water and concentrated hydrochloric acid, and the selenium precipitated by passing sulphur dioxide through the almost boiling solution. Exactly the same procedure has been used by these workers for the determination of tellurium.

More recently, *Cook*, *Ilett*, *Saunders* and *Stacey*[91] have determined selenium by heating the compound at 280° with fuming nitric acid in a sealed tube for six hours, and reducing the selenious acid formed to selenium by the method of *Bauer*[92].

b) *Nitric acid and sulphuric acid attack.*

Fredga[93], using samples containing 0.05–0.1 mg of selenium, initially charred the compound with concentrated sulphuric acid, more acid being required for compounds with a high carbon content. The mixture was then gently heated, with the dropwise addition of concentrated nitric acid to ensure smooth decomposition. The selenium was reduced to the metal by hydrazine sulphate in dilute sulphuric acid solution. This method has since been modified by *Banks* and *Hamilton*[94], who claimed an accuracy of 0.0%.

One of the best wet oxidation methods seems to be that developed by *Gould*[95] using a titrimetric finish.

10–20 mg of sample are charred with concentrated sulphuric acid until appreciable fuming occurs. Fuming nitric acid is added until the solution becoms yellow, the mixture is heated for 15 seconds and, if there is any more charring, a further 0.5 ml of fuming nitric acid is added and the process repeated. The solution is cooled, diluted with oxygen-free distilled water, and then urea, 2% starch solution, potassium iodide and a few pieces of solid carbon dioxide (to maintain an oxygen-free atmosphere) are added. After standing for 15 seconds, the solution is titrated with 0.05 *N* sodium thiosulphate solution to a change from turbid brown to clear red.

If halogens are present in the selenium compound, fuming nitric acid is added to the sulphuric acid before charring, to prevent the loss of selenium halides.

c) *Nitric acid and perchloric acid attack.*

This method was employed by *Kahane* and *Korach*[96], the vapours from the reaction mixture being bubbled through water to prevent any loss of selenium. When all the nitric acid had been removed, the residue and distillate were combined, hydrochloric acid was added to give a final concentration of 70%, and the selenium was precipitated as the metal by reduction with sodium sulphite.

d) *Alkaline attack.*

Tettamanzi[97] used sodium hydroxide to decompose the selenium compound in a quartz crucible, contained in a calorimetric bomb under a pressure of 25–30 atmospheres of oxygen. After cooling, the selenium was reduced to the metal with hot potassium iodide solution acidified with hydrochloric acid.

II. Bomb Methods.

The Parr bomb was adapted by *Shaw* and *Reid*[98], who carried out the fusion in the usual way, using sodium peroxide, cane sugar and potassium nitrate. The melt was dissolved in water, boiled to expel hydrogen peroxide, acidified with hydrochloric acid, filtered and diluted and the selenium determined by one of two methods: —

a) Reduction with potassium iodide and hydrochloric acid, with gentle boiling to expel iodine; any water lost by evaporation being replaced.

b) Reduction with sulphur dioxide and hydrochloric acid, with the solution almost boiling. This was recommended as the better of the two methods.

Tsao[99] also used the Parr bomb for the determination of tellurium. The procedure was as above, except that the tellurium was reduced to the metal by sulphur dioxide and hydrazine hydrochloride in boiling hydrochloric acid.

Potassium manganite has also been used as an oxidant[100]. The sample is heated with an excess of potassium manganite in a bomb, and after fusion the mixture was cooled, dissolved in water and acidified, and the selenium determined by one of the usual methods.

III. Combustion Methods.

Siemens[101] determined selenium in ethyl selenomercaptan by passing the vapour over heated copper oxide and weighing the copper selenide formed.

The method of *Wrede*[102] was based on that of *Pregl*[103] for the determination of sulphur. The combustion was carried out in the same way and the selenious acid formed was absorbed in water and titrated with 0.01 *N* sodium hydroxide solution, sodium hydrogen selenite being neutral to methyl orange.

Different finishes to this method have been used by *Meixner* and *Kröcker*[104], and *Alber* and *Harand*[105]. The former workers reduced the selenium to the metal with hydrazine sulphate, and the latter used a solution of sulphur dioxide in 40% hydrochloric acid for the reduction, this being carried out with the solution almost boiling.

Hallett[5] recommended the latter method for the determination of selenium in samples containing from 0.5–2 mg of selenium. He also recommended the finish previously used by *Wernimont* and *Hopkinson*[106] for the determination of small amounts of selenium in urine. The selenious acid formed in the *Pregl* combustion is treated with 30% hydrogen bromide-bromine solution, followed by sodium sulphite until the colour of the bromine is almost destroyed, the last traces being removed with two or three drops of phenol solution. 0.001 *N* sodium thiosulphate solution is then added until there is an excess of 2–3 ml, which is back-titrated immediately with 0.001 *N* potassium iodate, using the dead-stop method of determining the end-point. On samples containing 0.5–1 mg of selenium this method gives results accurate to $\pm$ 1%.

A variation in the method of combustion was specially recommended by *Umezawa*[107] for selenophenes and selenophthenes. The sample was burned in a stream of oxygen in a spiral condenser tube, the usual platinum catalyst being present. After the combustion, the condenser was rinsed out and the selenium reduced to the metal with sodium sulphite and hydrochloric acid in the usual way.

Finally, *McCullough, Campbell* and *Krilanovitch*[108], used the hydrogen-oxygen flame to break down the compound. The sample, containing 20–80 mg of selenium, was vapourised in a stream of oxygen and burned in a hydrogen-oxygen flame, the selenium dioxide produced being absorbed on glass wool and then dissolved in 500 ml of water. An aliquot was taken, boiled gently to remove dissolved oxygen and cooled to room temperature. Small amounts of solid carbon dioxide were added to keep out air. 2% starch solution, 1.5 *N* potassium iodide and 6 *N* sulphuric acid were then added in that order, and the mixture was titrated immediately with 0.05 *N* sodium thiosulphate to a change from turbid brown to clear red. Bromine, iodine and sulphur all interfered in this method.

Silver.

One of the earliest recorded methods for the determination of silver in organic compounds was that of *Lucas* and *Kemp*[109], who determined the metal as the sulphide. They did, not, however, try the method in the presence of nitrogen or sulphur.

The decomposition of the compound with sulphuric and nitric acids[110], or with sulphuric acid and 30% hydrogen peroxide[24], followed by the determination of the silver by titration with thiocyanate, has been favoured by the majority of later workers.

Stainier and *Leclercq*[111] claimed that errors in the determination of silver were due to the formation of silver chloride, which was not taken up into solution in these procedures. They have reported that the use of concentrated sulphuric acid and potassium permanganate for de-

stroying the organic matter overcame this difficulty, and that the silver could then be titrated in the usual way.

After decomposing the silver compound with sulphuric acid and hydrogen peroxide as above, *Schulek*[112] neutralised the solution and added excess potassium cyanide. The excess was destroyed with formic acid; 2% phosphoric acid was then added followed by excess bromine. Phenol was added to destroy the excess bromine, and the cyanogen bromide was then determined by titration with sodium thiosulphate solution, in the presence of potassium iodide in the usual way.

This method gave good results in the presence of cyanides, chlorides and bromides.

Gold.

The only method which seems to have been described for the determination of gold in organic compounds is that of *Tabern* and *Shelberg*[24]. They decomposed the compound with sulphuric acid and 30% hydrogen peroxide, removed the gold by filtration and weighed it as such after washing, drying and igniting.

Osmium.

This metal cannot be determined by the usual sulphuric acid and hydrogen peroxide digestion, owing to the loss of osmium as the tetroxide unless this is made the basis of the determination as in the method of *Criegee*[113]. His procedure, however, is somewhat complicated, taking about an hour, and giving results which are about 0.5% too low.

The sample is heated with an excess of chromic oxide and concentrated sulphuric acid in a distillation flask fitted with a train of two absorption tubes, both containing acidified potassium iodide solution and carbon tetrachloride. The carbon tetrachloride facilitates the absorption of the osmium tetroxide, and, at the same time, acts as an indicator for the subsequent titration.

All the ground-glass joints are sealed with syrupy phosphoric acid, and during the determination a stream of carbon dioxide is passed through the apparatus.

On gentle heating, the colour of the aqueous layer in the first absorption tube turns to green, and later to an opaque greenish-black, owing to the osmium iodide formed; the carbon tetrachloride layer assumes the characteristic red iodine colour. After about 30 minutes, the absorption tubes are removed and the joints rinsed. The second tube, the contents of which are still colourless, is replaced and heating continued to ensure that the decomposition is complete.

The contents of the first tube are titrated with 0.1 *N* sodium thiosulphate solution added from a micro-burette, with vigorous shaking.

Near the end-point, the carbon tetrachloride is poured into a Nessler tube so that the last traces of red colour can be seen.

According to *Dwyer* and *Gibson*[114], this distillation of osmium tetroxide is only about 95% efficient. They preferred a dry combustion with a large excess of sodium peroxide, the resulting sodium osmate being dissolved in water. The solution was then acidified with concentrated hydrochloric acid, stannous chloride added to remove the free bromine, and the osmium determined colorimetrically using the colour reaction with thiourea.

The osmium may also be titrated with potassium permanganate, or precipitated and weighed as the dioxide[115].

Platinum.

Little attention appears to have been given to the analysis of organo-platinum compounds, although many such compounds have been prepared. *Pope* and *Peachey*[116] have described a method for the analysis of certain compounds, which they had prepared, but the only general method is that developed by *Drew*, *Tress* and *Wyatt*[117] and applied by them in the micro-analysis of several complex platinum compounds.

In this method, a 5–20 mg sample is mixed with fusion mixture and heated to red-heat in a crucible for about twenty minutes. The contents of the crucible are washed into a beaker with water and the mixture is acidified with concentrated nitric acid. All the material, except the platinum metal, dissolves and the latter is filtered off on a *Pregl* filter tube, washed, dried at 130° for 15 minutes and weighed.

Copper.

Hallett[5] has suggested that copper may be determined by the electrolytic method in amounts greater than 1 mg, direct weighing being satisfactory; or it may be precipitated with 5 : 7-dibromo-8-hydroxyquinoline, salicylaldoxime[118] or benzoinoxime[119]. The copper compound must, of course, be broken down first by one of the methods of *Tabern* and *Shelberg*[24].

Copper has been determined in organic compounds by ignition[120], heating with nitric acid[121], or heating with ammonium nitrate[122], in each case the copper being weighed as the oxide.

Uschakow[123] determined copper, in its salts with organic acids, by hydrolysis of an aqueous ethanolic solution with sulphuric acid. The copper was then titrated with sodium thiosulphate solution, in the presence of potassium iodide, in the usual way.

More recently, *Kabesh* and *Nyholm*[124] determined copper in the complexes formed with di-tertiary arsine. The sample was heated on a water-bath for three hours with silver nitrate and nitric acid, the silver halide filtered off for a halogen determination if desired, and the excess silver

precipitated as the chloride. The solution was made alkaline with sodium hydroxide, then just acid with acetic acid, and a slight excess of a 1% solution of salicylaldoxime in 5% ethanol was added. After half an hour, the precipitate was filtered, dried at 105° and weighed.

Alternatively, they recommended a Kjeldahl digestion with concentrated sulphuric acid containing potassium sulphate, followed by one of the standard finishes.

The most general method is probably that of *Melnikow*[125]. The sample is warmed on a water-bath with concentrated sulphuric acid, and finely powdered potassium permanganate added in small quantities. The mixture is allowed to stand for about 20 minutes, diluted, and the excess of permanganate destroyed with oxalic acid or hydrogen peroxide. If the latter is used, the solution has to be boiled afterwards to remove the excess peroxide. Potassium iodide and potassium thiocyanate are then added and the liberated iodine titrated with 0.02 *N* sodium thiosulphate solution. This method gives results accurate to 0.15–0.2%.

Sakamato[126] also recommended the use of thiocyanate in the final titration, as it results in the precipitation of the less soluble cuprous thiocyanate.

Cadmium.

H. ter Meulen and *Ravenswaay*[127] have described a method in which the cadmium was distilled off by heating in a stream of hydrogen in a quartz tube at 788°. In the presence of sulphur, a flux of calcium carbonate was necessary. Arsenic, mercury and zinc all interfered.

Zinc.

Hallett[5] has suggested that several methods can be applied to the determination of zinc in organic compounds on the micro-scale, after the compound has been ashed. These methods are based on the procedures used in the determination of zinc in inorganic compounds, and are as follows:—

(i) The zinc is determined iodometrically by a modification of the *Lang* procedure[128], which was based on the reaction:—

$$2\ K_3Fe(CN)_6 + 2\ KI + 3\ ZnSO_4 = K_2Zn[Fe(CN)_6]_2 + 3\ K_2SO_4 + I_2$$[129]

(ii) The metal is precipitated as the sulphide and determined by liberating the sulphur as hydrogen sulphide, followed by an iodimetric titration.

(iii) The metal is precipitated with 8-hydroxyquinoline and weighed[130].

(iv) After precipitation with 8-hydroxyquinoline, a known excess of potassium bromate is added and the excess bromine back-titrated with sodium thiosulphate in the presence of potassium iodide[131].

$$C_9H_7ON + 2\ Br_2 = C_9H_5ONBr_2 + 2\ HBr.$$

One of the present authors has also determined zinc in its compounds with organic acids, such as α- and β-chloropropionic acids, by direct titration using the method of *Belcher*, *Nutten* and *Stephen*[132].

Mercury.

Most of the methods available for the determination of mercury can be placed in one of two classes, according as whether the decomposition is effected by dry combustion or wet oxidation.

I. Combustion Methods.

The essential feature of all such methods is the absorption of the mercury vapour on gold foil, and the weighing of the amalgam formed.

Meixner and *Kröcker*[104] first described a method for the determination of mercury, and various other elements, by means of a *Pregl* combustion apparatus, the issuing gases being passed through red-hot lime prior to the absorption of the mercury vapour on a small coil of gold leaf.

In 1929 *Hernler*[133] developed a method for the simultaneous determination of nitrogen and mercury, while a method for the determination of sulphur, the halogens and mercury has been described by *Jurečekl*[134].

However, the best combustion method for the determination of mercury appears to be the one first described by *Boëtius*[135] and modified by *Korshun* and *Lawrowskaya*[136], who made it suitable for the determination regardless of the other elements present. The combustion train consists of a bottle filled with calcium chloride, a flowmeter, a combustion tube, an absorption tube, a Mariotte bottle and a graduated cylinder. The tube is packed for a length of 50 mm with metallic copper, 30 mm with a copper spiral, 50 mm with lead chromate, 25 mm with metallic copper and 40 mm with silver coated ceramic pieces. Each end of the tube has a plug of sealed quartz tubing. The absorption tube, which contains the gold foil, is of special design. The analysis is carried out on 3–6 mg of sample. The tube is heated to 700° while nitrogen is passed through the combustion train at a rate of 4–5 ml per minute. After completion of the combustion, the absorption tube is cooled, while 300 ml of dry air are passed at 7 ml per minute. The absorption tube is finally weighed.

II. Wet Oxidation Methods.

Numerous reagents have been suggested for breaking down the organic compounds prior to the determination of mercury. These reagents include hydrochloric acid and potassium chlorate[137], sulphuric acid and persulphate[138, 139], sulphuric acid and hydrogen peroxide[24, 140, 141], sulphuric acid and nitric acid, nitric acid and potassium permanganate[142], and

sulphuric acid and potassium sulphate[143]. *Tabern* and *Shelberg*[24] reported that sulphuric acid and hydrogen peroxide was the best of these reagents.

There are several methods available for the completion of the analysis including the following: (i) titration with thiocyanate[142, 144, 145]; (ii) precipitation with *Jamieson*'s reagent[146] followed by titration with iodate solution or weighing as mercury zinc thiocyanate[139]; (iii) precipitation with hydrogen sulphide[24].

After destroying the organic matter, *Bauer*[141] treated the resulting solution with an excess of potassium cyanide to give undissociated mercuric cyanide, and then titrated the excess cyanide by the *Liebig* method.

In the procedure first described by *Rupp*[147], the organic matter was destroyed and the mercury was then precipitated as the metal by reduction of the double iodide with formaldehyde, followed by re-solution of the mercury in standard iodine solution and titration of the excess iodine with sodium thiosulphate. This, however, is not very accurate. The errors and some technical difficulties have been eliminated in a modification of the procedure[138] which is applicable on the semi-micro scale. One of the essential modifications was the addition of sodium bicarbonate and magnesium sulphate solutions so that the mercury was precipitated in a finely divided state, which ensured both rapid filtration and rapid re-solution of the metal by the action of bromine prepared *in situ* from *Koppeschaar*'s bromate-bromide solution. A further change was the use of hydrazine sulphate as the reducing agent.

After the decomposition of the sample, *Koppeschaar*'s solution was added until an excess of bromine persisted. A 20% solution of potassium iodide was added, followed by 20% sodium hydroxide solution until the resulting solution was clear. The double salt was reduced with hydrazine sulphate, and dilute sodium bicarbonate and magnesium sulphate solutions were added. The precipitated mercury was separated by decantation, washed and redissolved in bromine from *Koppeschaar*'s solution. (The use of bromine instead of iodine made it possible to see more easily when all the metal had dissolved.) Potassium iodide was added and the excess iodine titrated in the usual way.

Some workers prefer to break down the organic compound in such a way that the mercury is obtained as the metal or as an amalgam. Zinc dust and 85% formic acid[144], and stannous chloride and hydrochloric acid in dioxane[145] have been used. The former reagent was used on the macro-scale, while the latter was applied in semi-micro analyses. *Rauscher*[148] uses monoethanolamine and metallic sodium in dioxane as the reducing agent, in the determination of mercury on the micro-scale. In these methods the metallic mercury, or the amalgam, was dissolved in nitric acid and the solution titrated in the usual manner with thiocyanate.

Certain rather novel methods applicable to special classes of organic mercury compounds may also be mentioned. *Rodighiero*[149] has developed a method based on the fact that, when sodium chloride is added to a solution of an organo-mercuri-salt other than a halide, an insoluble organo-mercuri-halide is precipitated. The excess sodium chloride is determined by the *Volhard* method. In the case of organo-mercuri-halides, the hydroxide is first formed by shaking with moist silver oxide in ethanol; with compounds of the type R–Hg–R′ (where R and R′ are alkyl or aryl groups), the acetate is initially formed by treatment with acetic acid. This method, of course, presupposes a knowledge of the structure of the compound to be analysed.

Russian workers have described a method for the direct analysis of similar compounds (i. e. those of the general structure R–Hg–X, where R is an alkyl or aryl group and X is a halogen or hydroxyl or acetate group). The mercury is determined by direct titration with thiocyanate in the presence of ferric alum as indicator. This method is based on the fact that compounds R–Hg–CNS are insoluble[150].

Vanadium.

Meixner and *Kröcker*[104] have determined vanadium by titration with potassium permanganate. They ashed the compound in a platinum boat, the ash being dissolved in water and titrated with 0.1 *N* potassium permanganate. The vanadic acid so formed was reduced with sulphurous acid, the excess sulphur dioxide boiled off and the solution re-titrated with potassium permanganate.

Meyer and *Hoehne*[151] have also determined vanadium by titrating with potassium permanganate. They, however, dissolved the compound by heating with calcium oxide for two to five hours in a combustion tube[152]. If chloride was present, it was determined at this stage by precipitation as silver chloride in nitric acid solution. The solution was then made slightly alkaline with ammonia solution, and acidified again with acetic acid. Lead acetate was then added to precipitate lead vanadate. This was filtered off, redissolved in nitric acid and evaporated to fumes with sulphuric acid. The lead sulphate was removed and the vanadic acid reduced with sulphur dioxide before the double titration was applied.

Chromium.

Miller[153] digested the sample containing chromium with concentrated sulphuric and concentrated nitric acids. The resulting solution was made alkaline and the chromium oxidised to chromate with sodium peroxide. The excess peroxide was destroyed and the chromate determined iodometrically. If the amount of chromium was very small it was determined colorimetrically with diphenylsemicarbazide.

Iron.

References to the determination of iron are limited. However, the following, due to *Huizinga*[154], has been applied to the determination of iron in ferric saccharate and ferric albuminate. The sample was dissolved in dilute sulphuric acid and heated for one hour with zinc metal on a water-bath. The excess zinc was filtered off and the cold solution titrated with 0.1 *N* ceric sulphate solution using σ-phenanthroline as indicator.

Meyer and *Hoehne*[23] determined vanadium, chromium and iron in organic compounds by heating the sample to red heat in a stream of air and finally in oxygen to give the metal oxide. This method gave results accurate to about 0.32%. Chromium has also been determined as the oxide by *Hein*[155].

Cobalt.

One of the earliest methods described for the determination of cobalt in organic compounds was that of *Meyer* and *Hoehne*[23]. A 5–30 mg sample is heated in a stream of oxygen for 30 minutes and then reduced to the metal in a stream of hydrogen. This is repeated and the cobalt weighed as the metal. This method gives results which are accurate to 1%.

More recently, *Ingles* and *Polya*[156] have analysed organo-cobalt compounds by decomposition with concentrated hydrochloric acid. The dissolved cobalt was then determined by precipitation with 1-nitroso-2-naphthol. As an alternative, the same workers used a simple ignition, the cobalt being weighed as the oxide Co_3O_4.

Finally, according to *Hallett*[5], cobalt may be determined as the complex with anthranilic acid[157], after suitable ashing, but nickel and copper interfere.

Nickel.

Nickel may be determined by the method of *Meyer* and *Hoehne*[23], which is described above. It may also be determined by the method of *Nyholm*[158], which is quite satisfactory in the presence of arsenic.

The sample is digested in a Kjeldahl flask with concentrated sulphuric acid containing potassium sulphate to raise its boiling point. When the solution becomes colourless, distilled water is added and the arsenic, if any, precipitated with hydrogen sulphide. The solution is filtered and boiled to expel the excess hydrogen sulphide. The nickel is then precipitated with dimethylglyoxime in the usual way.

Niobium and Tantalum.

Although *Afanasév*[159] found that organo-tantalum compounds were too unstable to isolate, *Funk* and *Niederländer*[160] have successfully analysed organic compounds of both niobium and tantalum.

The compound was warmed with ethanolic ammonia to bring about decomposition, which was quite rapid. The earth acid which separated was filtered off, dried, heated to redness and weighed as the pentoxide.

Rhenium.

According to *Schmid*[161], there are several inorganic methods available for the determination of rhenium, but these are not all equally suitable for compounds of rhenium with organic bases.

The determination as rhenium dioxide dihydrate, by the method of *Briscoe*, *Robinson* and *Stoddart*[162], involving reduction of the perrhenate with zinc or stannous chloride, gave low values for the rhenium content.

Good results were obtained, however, by both the methods of *Geilman* and *Weibke*[163].

a) The organo-rhenium complex is dissolved in cold 2 *N* sulphuric acid, and ammonia and ammonium sulphide solutions are added. The solution is re-acidified with 2 *N* sulphuric acid, warmed and allowed to stand. The quantitatively precipitated rhenium sulphide is filtered off and, after thorough washing, is oxidised with 30% hydrogen peroxide in 5% sodium hydroxide solution. The resulting perrhenate is then determined gravimetrically as nitron perrhenate.

b) The ease of hydrolysis of organic rhenium derivatives by water allows the method to be considerably shortened if it is not essential to determine chlorine on the same sample. The compound is treated with 5% sodium hydroxide solution, the organic base distilled off and the precipitated rhenium oxide oxidised and determined as in a).

Titanium.

Cullinane, *Chard*, *Price* and *Millward*[164] have determined titanium in its ortho-esters by treatment with 2 *N* hydrochloric and nitric acids to hydrolyse the compound completely. Concentrated ammonia solution is added to precipitate titanium hydroxide, which is filtered off, washed with dilute ammonia solution and ignited to titanium dioxide.

A more general method, however, is that of *Speer*[165]. The weighed sample is placed in a crucible, covered with water containing two drops of concentrated nitric acid, and heated on the hot-plate until almost all the water has vapourised. This is repeated, and the product is evaporated to dryness very carefully. The residue is finally ignited to titanium dioxide by heating at 600–650° for one hour. The results obtained by this method were reproducible to one part in 300.

Zirconium.

Zirconium has been determined as the oxide in zirconium chloride ethoxide by *Bradley, El Halim* and *Wardlaw*[166]. No other method seems to be available.

Uranium.

Hager[167] determined uranium by careful ashing of the compound in a porcelain crucible, followed by igniting to red-heat over a blow-pipe. The uranium was then weighed as the oxide U_3O_8.

One of the present authors has found that evaporation to dryness once or twice with concentrated nitric acid before the final ignition facilitates the destruction of the organic molecule.

Other Metals.

Organic compounds of several metals, including indium[168, 169, 170], palladium[171] and rhodium[172], have been described in the literature, and analytical results have been recorded for them, but no details of the methods of analysis have been given.

Summary.

A comprehensive review of the methods available for the determination of metals in organic compounds has been made. The following metals have been considered:—sodium, potassium, lithium, rubidium, caesium, magnesium, calcium, barium, strontium, boron, thallium, silicon, germanium, antimony, bismuth, tin, lead, selenium, tellurium, silver, gold, osmium, platinum, copper, cadmium, zinc, mercury, vanadium, chromium, iron, cobalt, nickel, niobium, tantalum, rhenium, titanium, zirconium and uranium.

Zusammenfassung.

Eine vollständige Übersicht über Methoden zur Bestimmung von Metallen in organischen Verbindungen wird gegeben. Für folgende Metalle werden Methoden beschrieben: Natrium, Kalium, Lithium, Rubidium, Cäsium, Magnesium, Calcium, Barium, Strontium, Bor, Thallium, Silicium, Germanium, Antimon, Wismut, Zinn, Blei, Selen, Tellur, Silber, Gold, Osmium, Platin, Kupfer, Cadmium, Zink, Quecksilber, Vanadium, Chrom, Eisen, Kobalt, Nickel, Niob, Tantal, Rhenium, Titan, Zirkonium und Uran.

Résumé.

On donnait une revue complète des méthodes valables pour le dosage des métaux dans des substances organiques. Des méthodes sont décrites pour les métaux suivants: sodium, potassium, lithium, rubidium, caesium, magnésium, calcium, barium, strontium, bore, thallium, silicium, germanium, antimoine, bismuth, étain, plomb, sélénium, tellure, argent, or, osmium, platine, cuivre, cadmium, zinc, mercure, vanadium, chrome, fer, cobalt, nickel, niobe, tantale, rhenium, titane, zirconium et urane.

References.

[1] *D. L. Tabern* and *E. F. Shelberg*, Innd. Egng. Chem., Analyt. Ed. **3**, 278 (1931).
[2] *G. W. Collins*, ibid. **3**, 291 (1931).
[3] *F. Martin*, Mikrochem. **36/37**, 660 (1951).
[4] *B. Sjollema* and *J. W. Dienske*, Biochem. Z. **243**, 396 (1931).
[5] *L. T. Hallett*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 980 (1942).
[6] *E. Kahane*, J. pharm. chim. **11**, 425 (1930).
[7] *H. H. Barber* and *I. M. Kolthoff*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1625 (1928).
[8] *B. Holmes* and *P. L. Kirk*, J. Biol. Chem. **116**, 377 (1936).
[9] *P. E. Wenger*, *C. Cimerman* and *C. J. Rzymowska*, Mikrochem. **20**, 1 (1936).
[10] *A. T. Shohl* and *H. B. Bennett*, J. Biol. Chem. **78**, 643 (1928).
[11] *B. Bullock* and *P. L. Kirk*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **7**, 178 (1935).
[12] *H. Gilman* and *A. H. Haubein*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 1515 (1944).
[13] *K. Ziegler*, *F. Crössman*, *H. Kleiner* and *O. Schäfer*, Ann. **473**, 31 (1929).
[14] *H. Gilman*, *W. Langham* and *F. W. Moore*, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 2327 (1940).
[15] *H. Roth*, Mikrochem. **21**, 227 (1936).
[16] *L. W. Winkler*, Z. analyt. Chem. **96**, 241 (1934).
[17] *A. A. Benedetti-Pichler* and *F. Schneider*, Mikrochem. Emich-Festschr. 1 (1930).
[18] *R. Strebinger* and *W. Reif*, Mikrochem. Pregl-Festschr. 319 (1929).
[19] *F. Rappaport* and *D. Rappaport*, Mikrochem. **15**, 107 (1934).
[20] *K. Schoklitsch* ibid. **18**, 144 (1935).
[21] *R. Lindner* and *P. L. Kirk*, ibid. **22**, 291 (1937).
[22] *H. Kiliani*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 1168 (1928).
[23] *J. Meyer* and *K. Hoehne*, Mikrochem. **16**, 187 (1934).
[24] *D. L. Tabern* and *E. F. Shelberg*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **4**, 401 (1932).
[25] *R. Strebinger* and *J. Mandl*, Mikrochem. **4**, 168 (1926).
[26] *L. v. Zombory*, Technika **10**, 147 (1929).
[27] *H. Bowlus* and *J. A. Nieuwland*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 3835 (1931).
[28] *H. Roth*, Z. angew. Chem. **50**, 594 (1937).
[29] *J. R. Johnson* and *M. G. Van Campen, jr.*, J. Amer. Chem. Soc. **60**, 121 (1938).
[30] *H. R. Snyder*, *J. A. Kuck* and *J. R. Johnson*, ibid. **60**, 110 (1938).
[31] *G. T. Morgan* and *R. B. Tunstall*, J. Chem. Soc. London **125**, 1966 (1924).
[32] *I. C. Jones*, Amer. J. Sci. **7**, 147 (1899).
[33] *C. A. Kraus* and *E. H. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2690 (1929).
[34] *D. J. Pflaum* and *H. H. Wenzke*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **4**, 392 (1932).
[35] *G. H. Christie* and *R. C. Menzies*, J. Chem. Soc. London **127**, 2372 (1925).
[36] *H. P. A. Groll*, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 3002 (1930).
[37] *W. Fresenius*, Z. analyt. Chem. **29—30**, 342 (1891).
[38] *A. E. Goddard* and *D. Goddard*, J. Chem. Soc. London **121**, 488 (1922).
[39] *S. S. Nametkin* and *N. Melnikov*, Z. analyt. Chem. **98**, 414 (1934).
[40] *J. A. McHard*, *P. C. Servais* and *H. A. Clark*, Analyt. Chemistry **20**, 325 (1948).
[41] *D. Ridge* and *M. Todd*, J. Soc. Chem. Ind. **69**, 49 (1950).

[42] *E. Konrad, O. Bächle* and *R. Signer*, Ann. **474**, 276 (1929).
[43] *F. S. Kipping* and *J. T. Abrams*, J. Chem. Soc. London **1944**, 81.
[44] *F. S. Kipping* and *L. L. Lloyd*, ibid. **79**, 456 (1901).
[45] *A. G. Taylor* and *B. V. de G. Walden*, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 842 (1944).
[46] *H. Gilman* and *R. N. Clark*, ibid. **69**, 967 (1947).
[47] *A. Polis*, Ber. dtsch. chem. Ges. **19**, 1024 (1886).
[48] *F. S. Kipping* and *J. E. Sands*, J. Chem. Soc. London **119**, 848 (1921).
[49] *J. L. Speier, B. F. Daubert* and *R. R. McGregor*, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1119 (1948).
[50] *C. Friedel* and *H. Crafts*, Ann. **136**, 205 (1865).
[51] *H. Gilman, R. N. Clark, R. E. Wiley* and *H. Diehl*, J. Amer. Chem. Soc. **68**, 2728 (1946).
[52] *I. M. Kolthoff* and *E. B. Sandell*, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", 1937, p. 377.
[53] *C. Tseng* and *T. Chao*, Sci. Rep. Nat. Univ. Peking **1**, 21 (1936).
[54] *M. J. Wolynetz*, Ukrain. Chem. J. **11**, 18 (1936).
[55] *J. A. Merz*, Svensk. Kem. Tidskr. **53**, 374 (1941).
[56] *L. M. Dennis* and *F. E. Hance*, J. Amer. Chem. Soc. **47**, 370 (1925).
[57] *G. T. Morgan* and *H. D. K. Drew*, J. Chem. Soc. London **127**, 1767 (1925).
[58] *C. A. Kraus* and *C. L. Brown*, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 3693 (1930).
[59] *H. Bauer* and *K. Burschkies*, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 960 (1932).
[60] *W. Geilmann* and *K. Brünger*, Biochem. Z. **275**, 375 (1935).
[61] *H. Schmidt*, Ann. **421**, 174 (1920).
[62] *S. Ghosh*, Indian J. Med. Research **16**, 457 (1928).
[63] *E. Schulek* and *R. Wolstadt*, Ber. ungar. pharm. Ges. **13**, 314 (1937).
[64] *K. Tsuda* and *S. Sakamato*, J. Pharm. Soc. Japan **61**, 217 (1941).
[65] *S. B. Tallantyre*, Amer. J. Pharm. **93**, 344 (1921).
[66] *C. L. Tseng* and *L. Wang*, J. Chinese Chem. Soc. **5**, 3 (1937).
[67] *C. Masino*, Boll. chim. farm. **75**, 409 (1936).
[68] *H. Hellberg*, Farm. Revy. **45**, 45 (1946).
[69] *T. S. Thompsen*, Dansk. Tid. Farm. **20**, 265 (1946).
[70] *M. Langejan* and *J. A. C. van Pinxteren*, Pharm. Weekblad **82**, 651 (1947).
[71] *H. Gilman* and *W. B. King*, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 1213 (1929).
[72] *E. Krause* and *R. Becker*, Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 173 (1920).
[73] *R. Höltje*, Z. anorg. Chem. **198**, 287 (1931).
[74] *A. Polis*, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 716 (1887).
[75] *A. Polis*, ibid. **21**, 3425 (1888).
[76] *F. R. Treadwell* and *W. T. Hall*, "Analytical Chemistry" (J. Wiley and Sons.) **II**, 175 (1919).
[77] *G. Grüttner* and *E. Krause*, Ber. dtsch. chem. Ges. **49**, 1125 (1916).
[78] *G. Calingaert*, Chem. Rev. **2**, 43 (1925).
[79] *K. Dosios* and *J. Pierri*, Z. analyt. Chem. **81**, 214 (1930).
[80] *G. Edgar* and *G. Calingaert*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **1**, 221 (1929).
[81] *H. Gilman* and *J. Robinson*, J. Amer. Chem. Soc. **50**, 1714 (1928).
[82] *B. C. Saunders* and *G. J. Stacey*, J. Chem. Soc. London **1949**, 919.
[83] *F. Hein, A. Klein* and *H. J. Mesée*, Z. analyt. Chem. **115**, 177 (1939).
[84] *A. Michaelis* and *Fr. Kunchell*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 2827 (1897).
[85] *R. E. Lyons* and *F. L. Shinn*, J. Amer. Chem. Soc. **24**, 1087 (1902).

[86] *H. Frerichs*, Arch. Pharm. **240**, 656 (1902).
[87] *W. Becker* and *J. Meyer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2551 (1904).
[88] *W. E. Bradt* and *R. E. Lyons*, Proc. Indiana Acad. Sci. **36**, 195 (1926).
[89] *W. E. Bradt* and *R. E. Lyons*, J. Amer. Chem. Soc. **48**, 2642 (1926).
[90] *H. D. K. Drew* and *C. R. Porter*, J. Chem. Soc. London **1929**, 2091.
[91] *H. G. Cook, J. D. Ilett, B. C. Saunders* and *G. J. Stacey*, ibid. **1950**, 3128.
[92] *H. Bauer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 507 (1915).
[93] *A. Fredga*, Uppsala Univ. Arsskrift **5**, 232 (1935).
[94] *C. K. Banks* and *C. S. Hamilton*, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 2307 (1939).
[95] *E. S. Gould*, Analyt. Chemistry **23**, 1502 (1951).
[96] *E. Kahane* and *S. Korach*, Mikrochem. **36/37**, 781 (1951).
[97] *A. Tettamanzi*, Chem. Zbl. **1941**, **II**, 1301; see also: Atti R. acad. sci. Torino Classe Sci. fis. mat. nat. **75**, I., 402 (1940).
[98] *E. H. Shaw* and *E. E. Reid*, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 2330 (1927).
[99] *M. Tsao*, Chem. Ind. (China) **10**, 15 (1935).
[100] *M. Delépine*, Bull. soc. chim. France **8**, 685 (1941).
[101] *C. H. Siemens*, Ann. **61**, 360 (1847).
[102] *F. Wrede*, Z. physiol. Chem. **109**, 272 (1920).
[103] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse. J. Springer, Berlin. 1917. p. 120.
[104] *A. Meixner* and *F. Kröcker*, Mikrochem. **5**, 120 (1927).
[105] *H. K. Alber* and *J. Harand*, J. Frank. Inst. **228**, 243 (1939).
[106] *G. Wernimont* and *F. J. Hopkinson*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **12**, 308 (1940).
[107] *S. Umezawa*, Bull. Chem. Soc. Japan **14**, 153 (1939).
[108] *J. D. McCullough, T. W. Campbell* and *N. J. Krilanovitch*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **18**, 638 (1946).
[109] *H. J. Lucas* and *A. R. Kemp*, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 2074 (1917).
[110] *J. L. Mayer*, J. Amer. Pharm. Ass. **19**, 727 (1930).
[111] *C. Stainier* and *L. Leclercq*, J. pharm. Belg. **15**, 693 (1933).
[112] *E. Schulek*, Mikrochem. Emich-Festschr. 260 (1930).
[113] *R. Criegee*, Ann. **522**, 85 (1936).
[114] *F. P. Dwyer* and *N. A. Gibson*, Analyst. **76**, 104 (1951).
[115] *O. Ruff* and *F. Bornemann*, Z. anorg. Chem. **65**, 429 (1910).
[116] *W. J. Pope* and *S. J. Peachey*, Trans. Chem. Soc. **95**, 571 (1909).
[117] *H. D. K. Drew, H. J. Tress* and *G. H. Wyatt*, J. Chem. Soc. London **1934**, 1787.
[118] *F. Hecht* and *R. Reissner*, Mikrochem. **17**, 127 (1935).
[119] *A. Langer*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **14**, 283 (1942).
[120] *J. V. Dubsky* and *M. Spritzmann*, J. prakt. Chem. **96**, 117 (1917).
[121] *W. Dieckmann* and *R. Stein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3381 (1904).
[122] *M. Rindl* and *H. Simonis*, ibid. **41**, 839 (1908).
[123] *M. Uschakow*, Z. analyt. Chem. **75**, 231 (1928).
[124] *A. Kabesh* and *R. S. Nyholm*, J. Chem. Soc. London **1951**, 42.
[125] *N. N. Melnikow*, Z. analyt. Chem. **99**, 182 (1934); see also: J. Gen. Chem. (U. S. S. R.) **5**, 841 (1935).
[126] *S. Sakamato*, J. Pharm. Soc. Japan **63**, 543 (1943).
[127] *H. ter Meulen* and *H. J. Ravenswaay*, Rec. trav. chim. Pays-bas **48**, 198 (1929).
[128] *R. Lang*, Z. analyt. Chem. **93**, 21 (1933).
[129] *P. L. Hibbard*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **6**, 423 (1934).

[130] *C. Cimerman* and *P. E. Wenger*, Mikrochem. **24**, 148 (1938).
[131] *C. Cimerman* and *P. E. Wenger*, ibid. **24**, 153 (1938).
[132] *R. Belcher*, *A. J. Nutten* and *W. I. Stephen*, J. Chem. Soc. London **1951**, 1520.
[133] *F. Hernler*, Mikrochem., Pregl-Festschr. 154 (1929).
[134] *M. Jureček*, Coll. Czech. Chem. Comm. **12**, 455 (1947).
[135] *M. Boëtius*, J. prakt. Chem. **151**, 279 (1938).
[136] *M. O. Korshun* and *Je. W. Lawrowskaja*, J. Analytic. Chem. **3**, 322 (1948).
[137] *M. R. Jacquemain* and *G. Devillers*, Bull. soc. chim. France **5**, 1338 (1938).
[138] *H. A. Sloviter*, *W. M. McNabb* and *E. C. Wagner*, Ind. Engng. Chem. Analyt. Ed. **13**, 890 (1941).
[139] *E. P. Fenimore* and *E. C. Wagner*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2468 (1931).
[140] *A. Wöber*, Z. angew. Chem. **33**, 63 (1920).
[141] *H. Bauer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 2079 (1921).
[142] *C. V. Bordeianu*, Ann. sci. Univ. Jassy **20**, 129 (1935).
[143] *M. Hirai* and *R. Hayatsu*, J. Pharm. Soc. Japan **70**, 670 (1950).
[144] *J. S. Pierce*, Quart. J. Pharm. Pharmacol. **15**, 367 (1942).
[145] *J. N. Bartlett* and *W. M. McNabb*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **19**, 484 (1947).
[146] *G. S. Jamieson*, Ind. Engng. Chem. **11**, 296 (1919).
[147] *E. Rupp*, Ber. dtsch. chem. Ges. **39**, 3702 (1906).
[148] *W. H. Rauscher*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 331 (1938).
[149] *G. Rhodighiero*, Ann. chim. applicata **38**, 632 (1948).
[150] *N. N. Melnikov* and *M. S. Rokitskaya*, J. Gen. Chem. (U. S. S. R.) **7**, 2383 (1937).
[151] *J. Meyer* and *K. Hoehne*, Z. anorg. Chem. **222**, 167 (1935).
[152] *A. T. Mertes* and *H. Fleck*, Ind. Engng. Chem. **7**, 1037 (1915).
[153] *C. F. Miller*, Analyst **25**, 5 (1936).
[154] *T. Huizinga*, Pharm. Weekblad **85**, 723 (1950).
[155] *F. Hein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **54**, 1912 (1921).
[156] *D. L. Ingles* and *J. B. Polya*, J. Chem. Soc. London **1949**, 2280.
[157] *P. E. Wenger*, *C. Cimerman* and *A. Corbaz*, Mikrochem. **27**, 85 (1939).
[158] *R. S. Nyholm*, J. Chem. Soc. London **1950**, 2071.
[159] *B. N. Afanasév*, Chem. and Ind. **1940**, 631.
[160] *H. Funk* and *K. Niederländer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **61**, 249 (1928).
[161] *H. Schmid*, Z. anorg. Chem. **212**, 187 (1933).
[162] *H. V. A. Briscoe*, *P. L. Robinson* and *E. M. Stoddart*, J. Chem. Soc. London **1931**, 666.
[163] *W. Geilmann* and *F. Weibke*, Z. anorg. Chem. **195**, 289 (1931).
[164] *N. M. Cullinane*, *S. J. Chard*, *G. F. Price* and *B. B. Millward*, J. Soc. Chem. Ind. **69** (Suppl.), 38 (1950).
[165] *R. J. Speer*, J. Org. Chem. **14**, 655 (1949).
[166] *D. C. Bradley*, *F. M. Abd-el Halim* and *W. Wardlaw*, J. Chem. Soc. London **1950**, 3452.
[167] *K. Hager*, Z. anorg. Chem. **162**, 82 (1927).
[168] *J. B. Ekeley* and *W. W. Johnson*, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 773 (1935).
[169] *J. B. Ekeley* and *H. A. Portratz*, ibid. **58**, 907 (1936).
[170] *W. C. Schumb* and *H. I. Crane*, ibid. **60**, 306 (1938).
[171] *R. S. Nyholm*, J. Chem. Soc. London **1950**, 850.
[172] *R. S. Nyholm*, ibid. **1950**, 857.

Aus dem Laboratorium für Physikalische Chemie, Instituto Superior Técnico, Lissabon.

Die Anwendung von 8-Oxychinolin zum qualitativen Mikronachweis von Wolfram in Erzen.

Von

Arthur de Sousa.

(Eingelangt am 12. Juli 1952.)

Seit *Berg*[1] seine wichtige Arbeit über die Möglichkeit der Bildung unlöslicher Verbindungen zwischen Kationen und 8-Oxychinolin veröffentlichte, wurde fast ausschließlich nur die quantitative Ausfällung metallischer Kationen zum Zweck ihrer Trennung oder volumetrischen oder gravimetrischen Bestimmung mit Hilfe dieses Reagens bearbeitet. Die von uns beschriebene Methode dient zum raschen qualitativen Nachweis von Wolfram in sehr kleinen Erzmengen. Sie ist im Laboratorium oder auch als Feldmethode anwendbar. Die damit von uns erzielten Resultate waren sehr zufriedenstellend. Selbst Leute, die in der analytischen Chemie nicht besonders spezialisiert sind, können unser Nachweisverfahren gut anwenden.

Die Arbeiten von *Fleck*[2] und *Halberstadt*[3] zeigen, daß die Wolframlösung sauer sein muß, um mit Oxin eine Verbindung von der Formel $WO_2(C_9H_6ON)_2$ erhalten zu können. *Fleck* gibt als pH-Bereich 4,95 bis 5,65 und *Halberstadt* 3,3 bis 3,5 an. Unsere Erfahrungen zeigen, daß die Ausfällung im Bereich von pH 3 bis 6 vollständig ist.

Setzt man eine 5%ige Lösung von 8-Oxychinolin zu einer alkalischen Wolframlösung (z. B. Natriumwolframat), so trübt sich die Flüssigkeit und bei längerem Stehen scheidet sich ein gelblicher Niederschlag von unbestimmter Zusammensetzung ab. Es gibt viele andere Kationen, die sich ähnlich verhalten. Auf Grund der Beobachtungen von *Fleck* und *Halberstadt* setzten wir zur völligen Ausfällung des Wolframs noch konz. Salzsäure zu. Dabei ergab sich eine dunkelbraune Färbung. Unsere Aufmerksamkeit galt diesem Farbwechsel. Wir stellten in erster Linie fest, daß andere Kationen (Cu, Fe, Mn, Mo, V, Ti) und Anionen (PO_4, SO_4, NO_3) keinen Einfluß auf die Bildung dieser braunen Farbe haben. Das Eisen, das Schwarzfärbung verursacht, kann leicht durch Ausfällen in alkalischer Lösung entfernt werden. Die Reaktion ist somit für Wolfram spezifisch.

Zur Durchführung der Reaktion befeuchtet man ein Filtrierpapier mit der alkalischen, auf Wolfram zu prüfenden Lösung und bringt einen Tropfen einer 5%igen alkoholischen 8-Oxychinolin-Lösung mitten auf das befeuchtete Papier. Sobald man einen Tropfen konz. Salzsäure zusetzt, bemerkt man die Bildung eines braunen Fleckens, der das Vorhandensein von Wolfram anzeigt.

Der Mikronachweis des Wolframs in Erzen.

Ungefähr 5 g Erz werden in einem Achatmörser zu einem feinen Pulver verrieben. Das Pulver bringt man in eine Porzellanschale und erhitzt es mit etwa 10 ml Königswasser bis nur mehr ein kleiner Flüssigkeitsrest übrig ist. Diesem setzt man 20 ml konz. Natronlauge zu, rührt mit einem Glasstab um und läßt absitzen. Von der allenfalls filtrierten, jedenfalls aber klaren Lösung des Natriumwolframats bringt man einen Tropfen auf Filtrierpapier und verfährt weiter in der oben angegebenen Weise. Der ganze Vorgang dauert etwa 15 Minuten. Wolframmengen in der Größenordnung von etwa 10^{-5} g sind mit dieser Reaktion noch nachweisbar.

Zusammenfassung.

Ein rascher und einfacher Mikronachweis des Wolframs mit 8-Oxychinolin wird beschrieben, wobei sich auf Zusatz von konz. Salzsäure auf dem Tüpfelpapier ein brauner Fleck bildet. Die Reaktion ist sehr empfindlich und hat den Vorteil, daß andere, das Wolfram gewöhnlich begleitende Elemente nicht stören. Sie kann als Feldmethode zur Erzuntersuchung an Ort und Stelle dienen.

Summary.

A rapid and simple method for the micro detection of tungsten is described. 8-hydroxyquinoline is the reagent. A brown fleck is formed if concentrated hydrochloric acid is added to the test paper. The reaction is very sensitive and has the advantage that other elements, commonly accompanying tungsten, do not interfere. The method can be used in the field; specimens can be tested *in situ*.

Résumé.

On décrit une microrecherche simple et rapide du tungstène avec l'oxine ce qui donne sur le papier à touche une tache brune par addition d'acide chlorhydrique concentré. La réaction est très sensible et présente l'avantage que les autres métaux accompagnant ordinairement le tungstène ne gênent pas. Elle peut servir en campagne pour l'examen sur place des minerais.

Literatur.

[1] *R. Berg*, J. prakt. Chem. **115**, 178 (1927).
[2] *H. R. Fleck* und *A. M. Ward*, Analyst **62**, 378 (1937).
[3] *S. Halberstadt*, C. r. acad. sci., Paris **205**, 987 (1937).

Mitteilungen aus chemischen Gesellschaften.

Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists.

Biological Methods Group.

The Summer Meeting of the Biological Methods Group of the Society of Public Analysts and Other Analytical Chemists took the form of a visit to the premises of Messrs. Boots Pure Drug Co. Ltd. The party was met at Nottingham Station at 2.50 p. m. on Thursday, June 12th, 1952, and conveyed by coach to West Bridgford, where a great variety of work in progress in the Pharmacology, Bacteriology and Bioassay Divisions was open to inspection. In the evening an informal dinner was held at Grange Farm Road House, Toton.

Next day the party visited the Beeston factory and saw something of the manufacturing side and the organisation of quality control. Lunch was very kindly provided by Messrs. Boots in the delightful surroundings of Thurgaton Priory where the work of the Veterinary Science Division was seen in the afternoon. Finally a scientific session was held, at which the following papers were presented:

"The Assay of Adrenaline in Adrenaline Cream", by *G. F. Somers.*

"The Assay of Pertussis Vaccines for Antigenicity and Toxicity", by *P. W. Muggleton.*

It was unfortunate that shortage of time prevented a discussion of the second paper, and a demonstration "Evaluation of Histamine-Release by Skin Tests in Volunteers, introducing a rapid method for measuring small irregular areas", by *H. O. J. Collier* and *Barbara Macauley,* could not be given for the same reason. The meeting concluded with a vote of thanks moved, by the Chairman of the Group, to the Directors of Boots and all the members of their staff who had contributed to the success of the Meeting.

Summary of "The Assay of Adrenaline in Adrenaline Cream" by *G. F. Somers,* B. Sc., Ph. D.

A method was described for the extraction of adrenaline from adrenaline cream prior to biological assay. A comparison was made between assays of adrenaline carried out on hexamethonium treated cats with those carried out on spinal cats. The spinal cat gave a greater precision. Results obtained on a number of commercial preparations of adrenaline cream were described.

North of England Section.

An Ordinary Meeting of the North of England Section was held at the Engineers' Club, Albert Square, Manchester, on Saturday, April 26th, 1952, at 2 p. m.

The Vice-Chairman, Mr. *T. W. Vovett*, F. R. I. C., presided over an attendance of 58. The following paper was presented and discussed: "Some New Methods in Analytical Chemistry", by *R. Belcher*, B. Sc., F. R. I. C., F. Inst. F.

Synopsis of paper

New Indicators — Some new redox indicators.
New Titrants — Oxidimetric and reductimetric reagents.
New Precipitants — Some recent organic reagents.
Advances in the determination of a few selected elements.

The Fifteenth Summer Meeting of the North of England Section was held at the Imperial Hotel, Llandudno, from Friday, June 13th, to Monday, June 16th, 1952. The Chairman, Mr. *A. A. D. Comrie*, B. Sc., F. R. I. C., presided over an attendance of 40.

On Saturday morning a most interesting paper was read by Dr. *J. Haslam*, F. R. I. C., on "The Analyst in the Plastics Industry" incorporating a number of exhibits of plastic products now in common use.

On Saturday evening the party visited a place of entertainment, and on Sunday afternoon a tour of the district was made by motor coach.

An Ordinary Meeting of the Society was held at 7 p. m. on Wednesday, October 1st, 1952, in the Meeting Room of the Chemical Society, Burlington House, Piccadilly, London, W. 1. Dr. *J. R. Nicholls*, C. B. E., was in the Chair, and the following papers were presented and discussed:

"Spectroscopic Properties of Vitamin A_2. Application to the Assay of Cod Liver Oil", by *H. R. Cama*, B. A., M. Sc., Ph. D., and Professor *R. A. Morton*, Ph. D., D. Sc., F. R. S., F. R. I. C.

Vitamin A_2, made by reduction of retinene$_2$ with lithium aluminium hydride, shows a main u. v. maximum near 351 mμ ($E^{1\%}_{1\,cm}$ about 1400) and a secondary peak near 287 mμ ($E^{1\%}_{1\,cm}$ about 750). The blue solution (antimony trichloride reagent) shows $\lambda_{max.}$ 693 mμ, $E^{1\%}_{1\,cm}$ about 3900. The intensities of adsorption at different wavelengths for different solvents have been measured and expressed as fractions of the maximum intensities.

The biological potency of vitamin A_2 is taken to be $1.33 \cdot 10^6$ I. U./g, that of vitamin A_1 being $3.33 \cdot 10^6$ I. U./g.

Fish liver oils in general contain much more A_1 than A_2, depending on the species. In cod liver oils vitamin A_2 may account for about one seventh of the total vitamin A (molecule for molecule).

By determining $E^{1\%}_{1\,cm}$ 693 mμ (A_2) and 620 mμ (A_1) in the antimony trichloride colour test (applied to the unsaponifiable fraction) and the $E^{1\%}_{1\,cm}$ 326 mμ, 351 mμ and 286 mμ in the ultra violet oils can be tested for both vitamins. The 693 mμ absorption measures A_2 directly and from it the A_2 contributions to u. v. absorption at 351 mμ and 327 mμ can be calculated.

A conversion factor is given for obtaining the probable A_2 contribution to the potency. A cod liver oil typical of those studied by spectrophotometric methods, corrected for all irrelevant absorption, gave an estimated vitamin A potency about 6.5 per cent lower than the estimate which included the possible vitamin A_2 contribution.

"The Estimation of Carbonyl Compounds by Semicarbazide and Hydroxylamine with Special Reference to Fatty Acid Oxidation Products", by *A. J. Feuell*, B. Sc., A. R. I. C., and *J. H. Skellon*, M. Sc., Ph. D., F. R. I. C.

A volumetric method of determining aldehydes and ketones with semicarbazide has been developed. It is suitable for carbonyl compounds that readily precipitate semicarbazones, but is not applicable to oxidised fatty acids and esters.

For estimation of the carbonyl groups in the products of oxidation of fatty acids and esters by gaseous oxygen, a modified hydroxylamine method was described. The modified method is especially useful in dealing with coloured samples.

"Simultaneous Determination of Pentose and Hexose", by *W. R. Fernell*, B. Sc., and *H. K. King*, M. A., Ph. D., F. R. I. C.

Pentose and hexose may be estimated when present together by heating with orcinol and acid, both with and without ferric chloride. The colours produced are measured at suitable wavelengths and the results obtained directly from the colorimeter readings by means of a nomogram.

Buchbesprechung.

Clément Duval: **Méthodes Micro-Analytiques et leurs Applications.** (Cours libre professé à la Sorbonne pendant l'année scolaire 1950—1951.) 2e Edition revue et augmentée. Paris: Centre de Documentation Universitaire.

Der als Band von „Les Cours de Sorbonne" erschienene Leitfaden durch fast alle wichtigen Teilgebiete der Mikroanalyse bringt eine wohlüberlegte Auswahl charakteristischer Beispiele, ohne Anspruch auf Vollständigkeit erheben zu wollen. Der Verfasser, dessen Vertrautheit mit dem Stoffe ihm eine kurze kritische Behandlung der verschiedenen Methoden und apparativen Behelfe ermöglicht, führt den Anfänger auf dem Gebiet der Mikroanalyse in die einzelnen qualitativen und quantitativen Arbeitstechniken ein, wobei erfreulicherweise auch modernste Instrumentalmethoden berücksichtigt oder erwähnt werden. Unter Verwendung zahlreicher Zeichnungen und Formelbilder werden in jedem Kapitel die zum Verständnis der Verfahren wichtigen theoretischen Grundlagen behandelt, wobei auch elementare Grundbegriffe erklärt werden. Mit gleicher Sorgfalt werden die Apparaturen beschrieben und darnach in den meisten Abschnitten auch charakteristische Arbeitsbeispiele gegeben. Zweck der Anleitung ist es offenbar, den Leser soweit vorzubereiten, daß er mittels der so erworbenen prinzipiellen Kenntnisse die Leistungsfähigkeit und die spezielle Eignung der verschiedenen Methoden beurteilen lernt und solche Analysen schließlich selbst auszuführen imstande ist. Man findet zusätzlich am Schluß jedes Kapitels eine ausgewählte Literaturübersicht, die Lehrbücher, Monographien und Originalarbeiten umfaßt und der fallweise die nötigen Details entnommen werden können.

Die Zusammenstellung bringt auf engstem Raum überraschend viel. Zur Erläuterung sei einiges aus dem Inhalt hervorgehoben: So wird z. B. die Tüpfelanalyse, deren Wert der Verfasser übrigens sehr betont, in ihren verschiedenen gangbaren Ausführungsformen jeweils unter Anführung eines Arbeitsbeispieles gebracht. Es werden alle Vorbedingungen für die Benützung des Mikroskopes ins Gedächtnis gerufen und praktische Winke für die Handhabung gegeben, wobei auf naheliegende Fehler aufmerksam gemacht wird. Zur Gravimetrie werden aus der Fülle der vorgeschlagenen Waagentypen einige ausgewählt und beschrieben; ebenso werden charakteristische Beispiele für die Art der in diesem Maßstab gebräuchlichen Geräte, wie Fällungsgefäße, Elektrolysenanordnungen, Heizvorrichtungen u. a. unter Beifügung von Abbildungen beschrieben. Die automatische Gravimetrie wird kurz, aber sehr demonstrativ vorgeführt, wobei auf wichtige Erkenntnisse hingewiesen wird, die man der Thermowaage verdankt. Als Beispiel für organische Fällungsmittel wird das Oxin einer eingehenden Betrachtung gewürdigt. Die Mikro-

Maßanalyse wird unter Berücksichtigung der wichtigen physikalisch-chemischen Endpunktsbestimmungen behandelt. Die Kolorimetrie mit ihren verschiedenen modernen Behelfen und die Auswertung der Infrarot-Absorptionsspektren wird ebenso wie die Verwertung der Raman-Spektren in kurzer und leicht faßlicher Form erörtert. Schließlich wird in einem kurzen Abschnitt auch auf die Bedeutung des Massenspektrographen für die Mikroanalyse verwiesen, die durch eindrucksvolle Beispiele aus der Literatur belegt wird. Die Einleitung bringt eine kurze Charakteristik der analytischen Chemie und der Mikroanalyse, auch in bezug auf ihre Stellung zueinander, ihre historische Entwicklung und ihre Aussichten für die Zukunft.

Der Band ist jedenfalls vorzüglich geeignet, auch diesem Gebiet fernerstehenden Fachkollegen einen Überblick über die Vielfalt der Prinzipien und Techniken zu geben, die heute schon für die Mikroanalyse nutzbar gemacht werden, und auf wichtige Spezialliteratur aufmerksam zu machen. Als Behelf bei Abhaltung mikroanalytischer Kurse ist er bestens zu empfehlen.

Edith Kroupa-Wien.

Abkürzungen	Abbreviations	Abréviations
Amer. J. Physiol.	American Journal of Physiology	
Analyst	The Analyst	
Analyt. Chemistry	Analytical Chemistry	
Analyt. Chim. Acta	Analytica Chimica Acta	
Ann. Chem.	Liebig's Annalen der Chemie	
Ann. chim.	Annales de chimie	
Ann. Physik	Annalen der Physik	
Ann. physique	Annales de physique	
Arch. Pharmaz.	Archiv der Pharmazie	
Arch. Physiol.	Archiv für Physiologie	
Arch. sci. phys. nat.	Archives des sciences physiques et naturelles	
Ark. Kemi, Mineral. Geol.	Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi	
Atti r. accad. Lincei	Atti della Reale Accademia dei Lincei	
Ber. dtsch. chem. Ges.	Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft	
Biochemic. J.	Biochemical Journal	
Biochem. Z.	Biochemische Zeitschrift	
Bull. soc. chim. France	Bulletin de la société de chimie de France	
CaEN	Chemical and Engineering News	
Chem. Abstr.	Chemical Abstracts	
Chem. Ind.	Die Chemische Industrie	
Chem. Weekbl.	Chemisch Weekblad	
Chem. Zbl.	Chemisches Zentralblatt	
Chem.-Ztg.	Chemiker-Zeitung	
C. r. acad. sci., Paris	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Académie des Sciences	
Helv. Chim. Acta	Helvetica Chimica Acta	
Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed.	Industrial and Engineering Chemistry, Analytical Edition	
J. Amer. Chem. Soc.	Journal of the American Chemical Society	
J. Biol. Chem.	Journal of Biological Chemistry	
J. Chem. Education	Journal of Chemical Education	
J. Chem. Soc. London	Journal of the Chemical Society London	
J. Clin. Investigation	Journal of Clinical Investigation	
J. phys. chim.	Journal de physique et de chimie	
J. Physical Chem.	Journal of Physical Chemistry	
J. Physiol.	Journal of Physiology	
J. prakt. Chem.	Journal für praktische Chemie	
J. Soc. Chem. Ind.	Journal of the Society of Chemical Industry	
Kolloid-Beih.	Kolloid-Beihefte	
Kolloid-Z.	Kolloid-Zeitschrift	

Mikrochem.	Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta
Monatsh. Chem.	Monatshefte für Chemie
Nature	Nature (London)
Naturwiss.	Die Naturwissenschaften
Pharmaz. Zentralhalle	Pharmazeutische Zentralhalle
Physikal Z.	Physikalische Zeitschrift
Proceed. Royal Soc. London	Proceedings of the Royal Society of London
Rec. trav. chim. Pays-Bas	Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas
Science	Science
Trans. Royal Soc. London	Transactions of the Royal Society of London
Z. analyt. Chem.	Zeitschrift für analytische Chemie
Z. angew. Chem.	Zeitschrift für angewandte Chemie (Die Chemie)
Z. anorg. Chem.	Zeitschrift für anorganische Chemie
Z. Kristallogr.	Zeitschrift für Kristallographie
Z. Physik	Zeitschrift für Physik
Z. physik. Chem.	Zeitschrift für physikalische Chemie
Z. physiol. Chem.	Zeitschrift für physiologische Chemie

Die Autoren werden dringend gebeten, bei allen Literaturzitaten anzugeben:

1. Titel der Zeitschrift in obenstehender Abkürzung,
2. Eventuelle Serienzahl in eckiger Klammer,
3. Bandzahl unterstrichen,
4. Seitenzahl,
5. Jahreszahl in runder Klammer.

The authors are urged to cite all the references as follows:

1. Abbreviated title of the periodical according to the above list,
2. eventual number of series, enclosed in crotchets (square brackets),
3. number of volume, underlined,
4. page-number,
5. year, enclosed in parentheses (round brackets).

Les auteurs sont instamment priés d'indiquer leurs sources comme suit:

1. titre abrégé du périodique selon liste ci-dessus,
2. numéro éventuel de la série entre crochets,
3. numéro du volume, souligné,
4. page,
5. année, entre parenthèses ordinaires.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien, I., Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. *Michael Karl Zacherl*, Wien, XIX., Chimanistraße 21.
Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien, IX., Lustkandlgasse 52.